

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA MATERIÁLOVĚ - TECHNOLOGICKÁ
CENTRUM NANOTECHNOLOGIÍ

Studijní program: Materiálové vědy a inženýrství

DISERTAČNÍ PRÁCE

Ostrava, prosinec 2020

Ing. Silvie Rebilasová

FAKULTA MATERIÁLOVĚ - TECHNOLOGICKÁ

VŠB-Technická Univerzita Ostrava

DISERTAČNÍ PRÁCE

Fotokatalyticky aktivní nanokompozity pro stavební hmoty

Photoactivity of nanocomposite for building materials

Ing. Silvie Rebilasová

Studijní program: Materiálové vědy a inženýrství

Školitel: doc. Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.

Ostrava, prosinec 2020

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: **Ing. Silvie Rebilasová**

Název disertační práce: **Fotokatalyticky aktivní nanokompozity pro stavební hmoty.**

Název disertační práce anglicky: **Photocatalytic nanocomposite for building materials.**

Fakulta: **Fakulta materiálově - technologická**

Studijní program: **Materiálové vědy a inženýrství P3924**

Školitel: **doc. Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.**

Rok obhajoby: **2021**

Klíčová slova česky: **Kaolinit, vermikulit, bentonit, křemen, TiO₂, fotokatalytická aktivita, stavební materiály.**

Klíčová slova anglicky: **Kaolinite, vermiculite, bentonite, quartz, TiO₂, photoactivity, building materials.**

Prohlášení

Já, Silvie Rebilasová prohlašuji, že jsem doktorskou práci na téma „**Fotokatalyticky aktivní nanokompozity pro stavební hmoty**“ vypracovala samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při přípravě práce čerpala, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ostravě, dne 29. 12. 2020

Podpis: 

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala mému školiteli doc. Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D. za cenné rady, odborné vedení a podporu, kterou mi věnoval během celého doktorského studia.

Rovněž děkuji pracovníkům z Centra nanotechnologií (CNT) a Katedry tepelné techniky (VŠB – TUO) za poskytnutí laboratorního a přístrojového vybavení pro přípravu vzorků. Jmenovitě bych pak ráda poděkovala svým kolegům za jejich cenné rady a diskuze k disertační práci, Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D., Ing. Lucii Chlebíkové, Ph.D., Mgr. Pavlíně Peikertové, Ph.D. a Ing. Lence Pazourkové Ph.D.

Dále děkuji Ing. Martinovi Reli, Ph.D. za stanovení fotokatalytického rozkladu NO. a Marii Heliové za SEM analýzu. Mé velké poděkování také patří Ing. Marianně Hundákové, Ph.D., Ing. Janě Kupkové, Ph.D. a Ing. Magdě Reli, Ph.D. za mnoho podnětných rad a především za vytvoření příjemného pracovního prostředí.

Zvláštní poděkování patří mé rodině za podporu a trpělivost po celou dobu mého studia a také za možnost zdárně disertační práci sepsat a odevzdat.

Tato práce vznikla ve spolupráci s projekty SGS SP2020/44 a projektu dlouhodobé mezisektorové spolupráce CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426.

Anotace

V rámci dizertační práce byly připraveny kompozity typu oxid křemičitý/TiO₂ a kompozity typu vrstevnatý silikát/TiO₂. K přípravě kompozitů byl jako prekurzor TiO₂ využit titanylsulfát, který je meziproduktem při výrobě titanové běloby sulfátovým způsobem. Připravené kompozity byly následně tepelně zpracovány při vybraných teplotách. Připravené kompozity byly charakterizovány běžnými metodami chemické a fázové analýzy, byla určena jejich fotodegradační aktivita. Vybrané kompozity byly následně použity jako příměsi do past na bázi cementu a byl studován jejich vliv na mechanické vlastnosti těchto past. U vybraných past byla následně testována fotodegradační aktivita jejich povrchu, pro tyto testy byla použita metoda odbourávání Rhodaminu B naneseného na povrchu těchto vzorků a u vybraných vzorků byl proveden test odbourávání NO. Porovnáním výsledků bylo zjištěno, že nejvhodnějším fotokatalyticky aktivním plnivem je kompozit SiO₂/TiO₂ s obsahem 50 hm.% TiO₂ kalcinovaný při teplotě 600 °C. Dále bylo také zjištěno, že nejvhodnějším latentně hydraulickým, fotokatalyticky aktivním plnivem je kompozit kaolin/TiO₂ s obsahem 50 hm.% TiO₂ kalcinovaný rovněž při 600 °C.

Klíčová slova: Kaolinit, vermikulit, bentonit, křemen, TiO₂, fotokatalytická aktivita, stavební materiály.

Annotation

The composites of silicon oxide/TiO₂ and phyllosilicate / TiO₂ were prepared within the frame of this dissertation. For the preparation of the composites, the titanylsulphate was used as the TiO₂ precursor. The as synthesized composites were subsequently thermally treated at the given temperatures. Obtained samples were characterized using the selected methods of the chemical and phase analysis, their photodegradation activity was also evaluated. Selected composites were then used as the admixtures in the cement pastes and their effect on the mechanical strength of hardened pastes was also tested. For the selected cement pastes the self-cleaning ability was tested using Rhodamine B, which was deposited on the surface of the tested samples, the photodegradation ability of the selected samples towards NO was also tested. The comparison of the samples showed that the most promising material is the calcined composite kaoline/TiO₂.

Keywords: Kaolinite, vermiculite, bentonite, quartz, TiO₂, photoactivity, building materials.

OBSAH

CÍL DIZERTAČNÍ PRÁCE:	9
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	10
1. ÚVOD	12
2. TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1. OXID TITANIČITÝ	15
2.1.1. <i>Oxid titaničitý a jeho vlastnosti</i>	15
2.1.2. <i>Využití oxidu titaničitého</i>	18
2.2. FOTOKATALÝZA S VYUŽITÍM OXIDU TITANIČITÉHO	19
2.2.1. <i>Princip fotokatalýzy a její oxidačně-redukční reakce</i>	20
2.2.2. <i>Fotokatalytická aktivita a její měření</i>	23
2.3. STRUKTURA A KLASIFIKACE VYBRANÝCH NOSNÝCH MATRIC PRO FOTOKATALYTICKÉ NANOKOMPOZITY	25
2.3.1. <i>Fylosilikáty (vrstevnaté silikáty)</i>	26
Planární fylosilikáty	28
Neplanární fylosilikáty	32
2.3.2. <i>Kaolinit</i>	32
2.3.3. <i>Vermikulit a Bentonit</i>	34
2.3.4. <i>Křemen</i>	35
2.4. ANORGANICKÁ POJIVA NA BÁZI CEMENTU	38
2.5. LATENTNĚ HYDRAULICKÉ PŘÍSADE A JEJICH VLASTNOSTI	40
2.5.1. <i>Latentně hydraulické materiály – pucolánová aktivita</i>	42
2.5.2. <i>Metakaolín</i>	42
2.6. FOTOKATALYZÁTORY JAKO PŘÍMĚSI STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ	43
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
3.1. POUŽITÉ MATERIÁLY	45
3.2. PŘÍPRAVA KOMPOZITU MATRICE/TiO ₂	46
3.3. PŘÍPRAVA CEMENTOVÝCH PAST	47
3.4. PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POUŽITÉ ANALYTICKÉ A DIAGNOSTICKÉ METODY	47

3.4.1. Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRFS)	47
3.4.2. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD).....	48
3.4.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	48
3.4.4. Specifický povrch (SP)	48
3.4.5. Fotodegradace (FA)	48
3.4.6. Stanovení objemové hmotnosti	49
3.4.7. Stanovení pevnosti v tlaku – vývoj pevnosti	50
3.4.8. Zkoušení „samočisticích“ vlastností.....	51
3.4.9. Stanovení fotokatalytického rozkladu NO	51
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	53
4.1. STANOVENÍ VLASTNOSTÍ VSTUPNÍCH SUROVIN	53
4.2. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KOMPOZITŮ TYPU MATRICE/TiO ₂	54
4.3. TESTOVÁNÍ VLIVU VYBRANÝCH KOMPOZITŮ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH PAST	67
4.4. STANOVENÍ OBJEMOVÉ HMOTNOSTI A PEVNOSTI V TLAKU	67
4.5. ZKOUŠENÍ „SAMOČISTICÍCH“ VLASTNOSTÍ	69
4.6. STANOVENÍ FOTOKATALYTICKÉHO ROZKLADU NO	71
5. ZÁVĚR	76
6. SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY	78
7. SEZNAM OBRÁZKŮ	87
8. SEZNAM TABULEK	90
PUBLIKAČNÍ ČINNOST	91

CÍL DIZERTAČNÍ PRÁCE:

Hlavním cílem dizertační práce je ověřit možnost aplikace fotokatalyticky aktivních kompozitů do stavebních hmot na bázi anorganických pojiv, zejména pak cementu.

Pro dosažení tohoto cíle byly stanoveny následující úkoly:

- připravit fotokatalyticky aktivní plnivo typu $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$,
- připravit kompozity TiO_2 s vybranými fylosilikáty (kaolinitem, vermikulitem a montmorillonitem),
- provést charakterizaci připravených kompozitů včetně hodnocení jejich fotodegradačních schopností,
- připravené vzorky vykazující slibné fotodegradační účinky následně použít jako příměsí do cementových past a posoudit vliv jejich přítomnosti v cementových pastách na mechanické vlastnosti,
- u vybraných vzorků provést stanovení fotodegradačních účinků jejich povrchů vůči Rhodaminu B a fotodegradační schopnosti odbourávat NO .

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratka	Význam
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
AO7	Acid Oranž 7
AOP	advanced oxidation processes (pokrokové oxidační procesy)
BE	bentonit
C₂S	dikalciumpsilikát
C₃A	trikalciumaluminát
C₃S	trikalciumpsilikát
C₄AF	tetrakalciumaluminátferit
CEM	cement
CEN	normalizovaný písek
C-S-H gel	kalciumhydrosilikátový gel
CVD	Chemical Vapour Deposition
E171	potravinářské barvivo titanová běloba
EDX	energiovědisperzní rentgenový spektrometr
eV	elektronvolt
HM	Martensova tvrdost
IČ	infračervená spektroskopie
IET	Institut environmentálních technologií
KA	kaolinit
m	hmotnost
Mi	mezivrstevní kationty
nm	nanometr
P-25	komerční typ fotokatalytického oxidu titaničitého
PVD	Physical Vapour Deposition
R²⁺	oktaedrické kationty
RhB	Rhodamin B
RTG	rentgenová difrakční analýza
SD	Silicon Drift

SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SI	křemen (SiO ₂)
SP	specifický povrch
TGA	termogravimetrická analýza
UV	ultrafialové
V	objem
VE	vermikulit
VOC	těkavé organické látky (Volatile Organic Compound)
w	vodní součinitel
XRFS	rentgenová fluorescenční spektroskopie
ZS	ztráta sušením
ZŽ	ztráta žíháním
ρ_V	objemová hmotnost
λ	vlnová délka

1. ÚVOD

Fotokatalytické čištění ovzduší i vod představuje perspektivní řešení umožňující alespoň částečně zlepšovat kvalitu životního prostředí. Lidská činnost je provázena produkcí různých chemických látek, které se mohou dostat a také dostávají do odpadních, ale i povrchových a podzemních vod, dostávají se také do ovzduší. Mezi typické kontaminanty vod patří residua léčiv, pesticidy, hnojiva, fenoly, mezi nejznámější kontaminanty ovzduší řadíme NO_x , CO_2 a látky patřící do skupiny těkavých organických látek (VOC), například toluen, aceton apod.

Ačkoliv snaha průmyslových výrobců se zaměřuje na stále účinnější prevenci proti únikům těchto škodlivých látek, k 100 %-ní eliminaci jejich úniku doposud nedochází, nehledě na to, že sám člověk jakožto obyvatel této planety, jako zdroj k tomuto znečištění výrazně přispívá. Fotokatalýza k likvidaci škodlivých látek využívá materiálů, které vykazují fotokatalytické účinky.

Fotokatalyzátor, je katalyzátor, jehož aktivitu lze vybudit osvitem záření o vhodné vlnové délce (vhodné energii). Světlem aktivovaný fotokatalyzátor se vyznačuje přítomností generovaného páru elektron-díra. Tyto nosiče náboje mohou přímo oxidovat či redukovat škodlivé látky, nebo v přítomnosti vody napomáhat tvorbě vysoce reaktivních částic, které opět mohou degradovat škodlivé látky. Účinek fotokatalyticky aktivních materiálů se může rovněž projevit antibakteriálními účinky. Fotokatalytické účinky se mohou také projevit ve schopnosti eliminace růstu řas, mechů a dalších kultur na površích, na kterých je tento jev nežádoucí.

Fotokatalyzátory jsou nejčastěji produkovány jako práškové materiály, případně ve formě tenkých vrstev. Jsou to obecně nanostrukturované látky, jejichž velikost částic většinou dosahuje jednotek až desítek nanometrů. Z tohoto pohledu je přímé využití těchto fotokatalyzátorů značně komplikované a jejich aplikace ve formě tenkých vrstev představuje výhodnější způsob z pohledu následné separace fotokatalyzátoru po procesu degradace. Na druhou stranu je nutné si uvědomit, že práškové fotokatalyzátory jsou z pohledu schopnosti degradace škodlivých látek účinnější v porovnání s fotokatalyzátory ve formě tenkých vrstev, zejména z důvodů většího specifického povrchu. Jak již bylo zmíněno, použití fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev sebou přináší značnou aplikační výhodu v podobě snadné separace takto připraveného fotokatalyzátoru po fotodegradačním procesu. Zakomponování práškového materiálu do matrice, jako například do betonových stavebních

dílců, je další z možností, jak imobilizovat tento materiál nanometrických rozměrů a tím usnadnit separaci fotokatalyzátoru po procesu čištění.

Dalším způsobem jak imobilizovat nanočástice fotokatalyzátorů je jejich fixace na vhodnou podložku, která je svými rozměry mnohonásobně větší. Může se jednat o částice fylosilikátů, grafit, křemelinu, silikagel apod. Fixací nanočástic na takovéto substráty vede ke vzniku kompozitního materiálů, u kterého fotokatalyzátor je hlavní funkční složkou. Nosič může být, buď inertní, kdy neprokazuje výslednému kompozitu žádnou další funkční vlastnost anebo naopak, může kompozitu propůjčovat další užitnou vlastnost jako například sorpční schopnosti, či latentně hydraulické vlastnosti.

Oxid titaničitý ve své anatasové formě je nejčastěji studovaným fotokatalyzátorem. Energie zakázaného pásu tohoto polovodiče je 3.2 eV, což znamená, že tento fotokatalyzátor může být aktivován UV-A zářením. Anatas byl a je stále hojně studován pro fotodegradace v kapalně i plynné fázi. Reálné aplikace anatasu zahrnují jeho využití v nátěrových hmotách, betonech a omítkovinách, v případě čištění vody může být například součástí filtračních zařízení.

Stavební průmysl svou podstatou předurčuje aplikační možnosti fotokatalyticky aktivních materiálů. Stěny, střechy budov, silnice, protihlukové stěny jsou v kontaktu s okolním ovzduším a mohou tedy přímo interagovat se škodlivými látkami v ovzduší. Zároveň jsou tyto části vystaveny působení okolního prostředí, či samotného člověka což vede k tvorbě biofilmů deponovaných na jejich povrchu, problémem je i úmyslné poškozování povrchu například nápisy typu grafity. I v těchto oblastech mohou fotokatalyzátory napomoci, mohou být prevencí proti biodeterioraci povrchů a mohou napomáhat s degradací barev použitých při úmyslném poškození fasád různými nápisy a ornamenty.

Omítkoviny připravené z různých typů malt obsahují většinou písek jako plnivo. Písek je tvořen poměrně velkými zrny oxidu křemičitého, jehož povrch je možné využít jako podložku pro syntézu nanočástic oxidu titaničitého. Takto připravený kompozit může sloužit jako fotokatalyticky aktivní plnivo ve stavebních hmotách. Fylosilikáty jsou vrstevnaté jílové materiály, které obsahují ve svém mezivrství molekuly vody (kaolinit), v případě 2:1 fylosilikátů (vermikulit, montmorillonit) pak vedle molekul vody obsahují v mezivrství kationty, které kompenzují záporný náboj vrstev. Tepelnou úpravou fylosilikátů dochází k jejich dehydroxylaci, přičemž některé takto dehydroxylované fylosilikáty mohou vykazovat latentně hydraulické vlastnosti (například kaolinit). Latentně hydraulické vlastnosti těchto dehydroxylovaných silikátů mohou být vybuzeny alkalickou aktivací, k níž může dojít

v prostředí běžných anorganických pojiv, například vápna či cementu. Jestliže dojde k depozici fotokatalyticky aktivních částic na povrchu jílových minerálů, po jejich dehydroxylaci získáme latentně hydraulické, fotokatalyticky aktivní kompozity, které mohou být aplikovány ve stavebních hmotách.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Oxid titaničitý

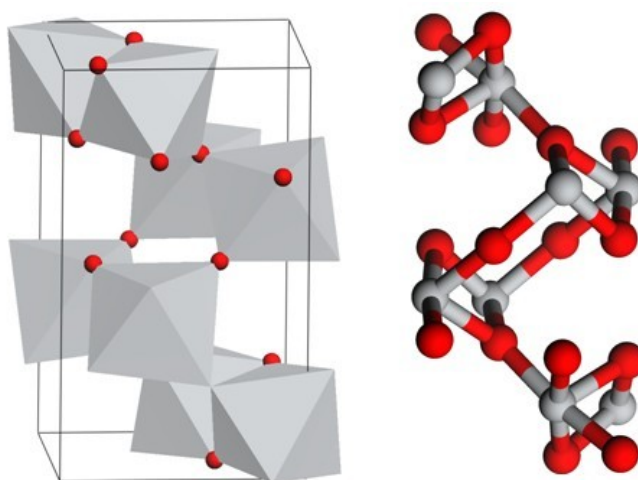
Jedním z nejrozšířenějších kovů v zemské kůře je titan. Jedná se o šedý až stříbřitě bílý, lehký kov s vysokou tvrdostí a chemickou stálostí. Oxidy tohoto kovu, zejména oxid titaničitý (TiO_2), patří mezi jeho nejvýznamnější a také nejstabilnější sloučeniny.

V přírodě se TiO_2 nachází ve třech krystalických modifikacích, kterým odpovídají tři různé minerály – rutil, anatas a brookit [1]. Dvě z těchto modifikací TiO_2 , rutil a anatas, patří mezi fotokatalyzátory, přičemž vyšší fotokatalytickou aktivitu vykazuje anatas. Oxid titaničitý je také polovodič, přičemž energie zakázaného pásu pro anatas činí 3.2 eV, jeho polovodivé vlastnosti lze tedy aktivovat zářením s vlnovou délkou 388 nm a nižší, tyto vlnové délky spadají do UV oblasti elektromagnetického záření.

Studie TiO_2 je pro akademicky i aplikačně orientovanou vědeckou komunitu již několik desetiletí stále zajímavá a to díky jeho užitečným vlastnostem, dostupností, nízkou cenou, fyzikální a chemickou stabilitou a relativní nezávadnosti pro přírodní prostředí [2].

2.1.1. Oxid titaničitý a jeho vlastnosti

Jak již bylo výše zmíněno, oxid titaničitý se vyskytuje v přírodě ve třech modifikacích. Tyto minerály se od sebe liší hlavně strukturou a to ve spojení jednotlivých TiO_2 oktaedrů a s tím souvisejícími fyzikálními vlastnostmi. Jednou z fází je nepříliš stabilní **brookit** (Obr. 2.1), krystalizující v ortorombické mřížce. Širší využití této fáze zatím není známo.



Obr. 2.1 Krystalová struktura brookitu, ● Ti ● O, převzato z [3].

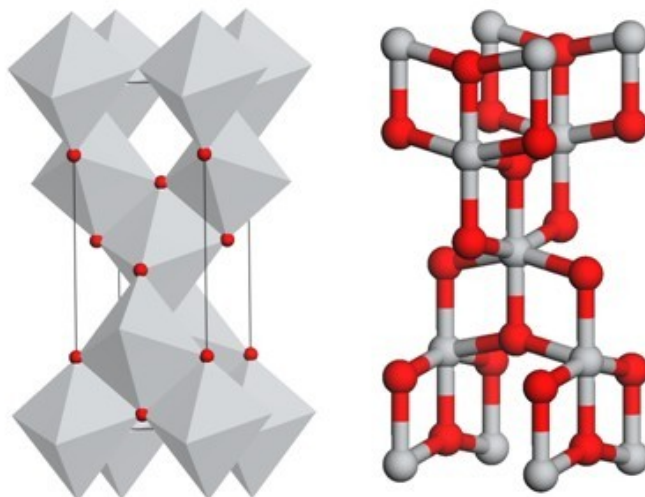
Mnohem zajímavější a pro výzkum významnější jsou následující dvě fáze, které lze snadno připravit a také vyrobit. Jedná se o nízkoteplotní anatasovou a vysokoteplotní rutilovou modifikaci, které obě krystalizují v tetragonální krystalografické soustavě. Srovnání jejich základních fyzikálních vlastností je uvedeno v **Tab. 2.1**.

Tab. 2.1 Srovnání vybraných vlastností rutilu a anatasu [1, 4].

	Rutil	Anatas
Krystalická struktura	tetragonální	tetragonální
Mřížkové konstanty	a (nm)	0,4584
	b (nm)	0,3782
	c (nm)	0,9502
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4,24	3,83
Tvrdost	6,0 - 7,0	5,5 - 6,0
Index lomu	2,71	2,52
Bod tání ($^{\circ}\text{C}$)	1858	transformace v rutil
Šířka zakázaného pásu (eV)	3,0	3,2

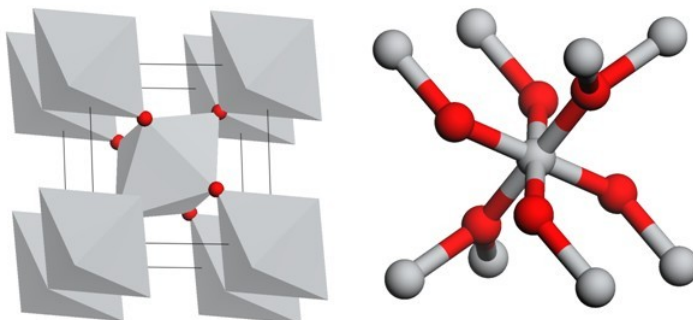
Anatas (**Obr. 2.2**) je modifikace TiO_2 stálá při nižších teplotách, jeho stabilita klesá se zvyšující se teplotou. Při teplotách nad 600°C se přeměňuje na rutil, avšak tato teplota je závislá na způsobu jeho přípravy. Vliv kalcinační teploty na strukturu TiO_2 je popsána v celé řadě prací. Nejčastěji se k laboratorní přípravě TiO_2 využívá Ti alkoxidů, k jeho výrobě pak chlorid titaničitý, nebo titanyl sulfát, které jsou meziprodukty výroby oxidu titaničitého chloridovým, nebo sulfátovým způsobem. Venkatachalam a kol. [5] studoval vlastnosti TiO_2 připraveného z isopropoxidu titaničitého a s využitím RTG práškové difrakční analýzy zjistil, že počáteční teplota transformace anatasu na rutil je 500°C a ke kompletní transformaci anatasu na rutil dochází při teplotě 800°C . Naproti tomu Elsellami a kol. [6] se věnovali přípravě TiO_2 s využitím chloridu titaničitého (TiCl_4) a zjistili teplotu počátku transformace anatasu na rutil při 600°C , při 800°C byla dosažena 85 % transformace anatasu na rutil. Ngamta a kol. [7] připravili TiO_2 s využitím titanylsulfátu a zjistili teplotu transformace anatasu na rutil při teplotě 900°C .

Anatas patří bezpochyby mezi nejznámější polovodičové fotokatalyzátory. Vykazuje obvykle vyšší fotoaktivitu než ostatní typy TiO_2 . Jedna z příčin vyšší fotoaktivity anatasové formy TiO_2 v porovnání s rutilovou formou spočívá v rozdílech jejich struktur energetických pásů. Pro anatas je energie zakázaného pásu 3,2 eV, což odpovídá UV světlu o vlnové délce (λ) 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro rutil je 3,0 eV, což odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 413 nm [8]. Princip fotokatalýzy bude podrobněji popsán v kapitole 2.2.2 „Princip fotokatalýzy a její oxidačně-redukční reakce“.



Obr. 2.2 Krystalová struktura anatasu, ● Ti ● O, převzato z [3].

Rutil (Obr. 2.3) představuje nejstabilnější formu TiO_2 . Jedná se o jemný bílý prášek, který patří mezi nejkvalitnější a nejpoužívanější dostupné bílé pigmenty. Díky svému vysokému indexu lomu a propustnosti viditelného spektra záření se využívá k tvorbě optických vrstev. Dále má vysokou dielektrickou konstantu a na Mohsově stupnici poměrně vysokou tvrdost, což vede k aplikacím v ochranném povlakování a mikroelektronice [9].



Obr. 2.3 Krystalová struktura rutilu, ● Ti ● O, převzato z [3].

2.1.2. Využití oxidu titaničitého

Oxid titaničitý nachází široké uplatnění v technické praxi, nejvíce je však využíván jako tzv. **titanová běloba**. Titanová běloba je prášková forma rutilu, která patří mezi nejvyšší dostupné pigmenty. Díky vysoké chemické stálosti, vysokému indexu lomu a výraznému jas, který má ve viditelné oblasti spektra, nahradila dříve používanou olověnou bělobu $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, která je jedovatá a při vystavení účinkům atmosféry černá [10, 11]. Titanová běloba se využívá při výrobě barev, kosmetických výrobků, v keramickém, sklářském a farmaceutickém průmyslu. Dále se uplatňuje při výrobě kvalitního papíru a plastických hmot. S tímto pigmentem se také můžeme setkat díky své chemické stabilitě a zdravotní nezávadnosti v potravinářském průmyslu, a to jako s potravinářským barvivem E171. Zde se používá k bělení potravin, přidává se například do mléka, žvýkaček nebo sýrů [12].

Dále se oxid titaničitý používá jako **fotokatalyzátor**, a to jak v krystalické formě anatasu, tak rutilu. Před začátkem jeho aplikace jako fotokatalyzátor byl užíván značný počet antimikrobiálních činidel (organické a anorganické dezinfekční prostředky jako například chitosan [13] a stříbro [14]). Bylo zjištěno, že se svojí multifunkčností je TiO_2 výrazně lepší a účinnější než tyto materiály. Prvním rozdílem oproti organickým a anorganickým dezinfekčním prostředkům je, že fotokatalyzátor TiO_2 bakterie nejen zabíjí, ale zároveň i samotnou buňku rozkládá. Stříbro a jiná konvenční antibakteriální činidla ponechávají buňku netknutou. Druhou odlišností je, že fotokatalytická reakce probíhá, i když buňky pokrývají jeho povrch a bakterie se aktivně rozmnožují. To není možné například u stříbra ukotveného na nefotokatalytickém povrchu. Pokud je stříbro pokryto vrstvou mrtvých buněk, nevykazuje již svůj antibakteriální efekt. Dalším rozdílem fotokatalyzátoru TiO_2 od jiných antimikrobiálních činidel je jeho jedinečná schopnost rozkládat endotoxin vznikající inaktivací bakterie *E. coli* [4].

Fotokatalytická účinnost TiO_2 je dána velikostí jeho částic, plochou jeho povrchu, distribucí póru a krystalickou formou [15]. Aby se tedy získala co nejvyšší reaktivita oxidu titaničitého, předpokládá se, že částice by měly být co možno nejmenší a zároveň povrch co možno největší. Jedním z nejpoužívanějších komerčních typů fotokatalytického TiO_2 se stal P-25, vyráběn firmou Nippon Aerosil v licenci německé společnosti Degussa. P-25 je směs 70 % anatasu a 30 % rutilu. Pro katalýzu je do značné míry jeho použití omezeno na výzkumné a vývojové práce [4].

Vedle fotokatalytických vlastností TiO_2 využívaných například k odstraňování organických polutantů z odpadních vod a ovzduší, k likvidaci bakterií, virů, k dezodorizaci a sterilizaci prostředí, má také schopnost hydrofilizovat vlastní povrch. Účinkem záření s maximem pod 388 nm se stává jeho povrch hydrofilní, což lze využít pro výrobu skleněných výrobků se superhydrofilním povlakem, například zrcadel, očních brýlí apod. [4, 16]. Další možnosti, kde lze TiO_2 využít jsou například solární články pro výrobu elektrické energie [17, 18], plynové senzory [19, 20], ochranné povlaky proti korozi [21], polovodičové součástky [22] či dekontaminace životního prostředí [23, 24].

Jak již bylo výše zmíněno, účinnost fotokatalytického TiO_2 je ovlivněna velikostí jeho částic. Čím jsou částice menší, narůstá jejich měrný povrch a vzrůstá celková aktivita systémů. Z tohoto důvodu se často využívá v podobě nanočástic. V současné době obecně vzrůstá produkce nanočástic a roste jejich využití prakticky ve všech odvětvích lidské činnosti. Expozice nanomateriálů v životním prostředí je tedy nevyhnutelná. Chemické látky ve formě nanočástic mají často odlišné toxikologické vlastnosti než jejich makroskopická forma. Díky svým nanorozměrům mívají vyšší toxicitu a vyšší schopnost přejít přes biologické bariéry. To by mohlo představovat určitá rizika [25]. Jedná se o rizika spojená s poškozením lidského zdraví (toxicita, teratogenita, aj.) nebo o rizika pro životní prostředí (ekotoxicita, ovlivnění biogeochemických cyklů a další). Je však potřeba zmínit, že nanomateriály byly na Zemi přítomny odnepaměti jako důsledek některých přírodních procesů (vulkanická činnost a lesní požáry), nebo v posledních staletích vlivem antropogenních činností (spalování fosilních paliv, pyrometalurgie, doprava, svařování, kouření a další aktivity využívající vysokoteplotních procesů). TiO_2 se rovněž nevyhnulo studiím, které mají za cíl indikovat jeho možná environmentální rizika [26].

2.2. Fotokatalýza s využitím oxidu titaničitého

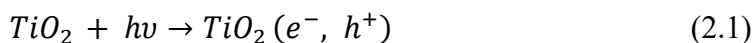
Fotokatalýza je fotochemický proces, při němž dochází k přeměně látek působením určitého fotokatalyzátoru aktivovaného světlem vhodné vlnové délky. Mezi nejpoužívanější fotokatalyzátory patří polovodič TiO_2 . Jeho výhodou je dobrá komerční dostupnost, chemická stabilita a zároveň odolnost proti korozi. Dalším fotoaktivním polovodičem je oxid zinečnatý (ZnO), který absorbuje UV záření o vlnové délce kratší než 368 nm. Svými fotokatalytickými vlastnostmi je dosti podobný TiO_2 . Vetkachun a kol. [27] ve svém přehledovém článku uvádí výsledky fotokatalytické aktivity ZnO a TiO_2 vůči různým polutantům v kapalně fázi,

testované látky zahrnují organická barviva, ale i produkty farmaceutického průmyslu apod. Liao a kol. [28] srovnávají fotodegradační aktivitu ZnO a TiO₂ vůči formaldehydu a uvádí téměř 3x vyšší fotoaktivitu pro oxid titaničitý.

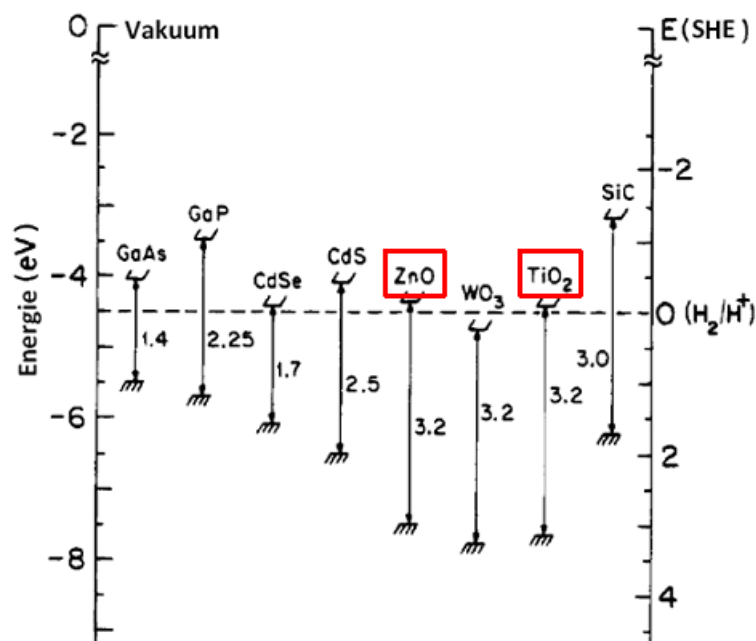
Vědecký výzkum fotokatalýzy započal již v 70 letech 20. století. Přesto je i dnes tento proces stále středem pozornosti. Jedním z pohledů, který se ukázal nejzajímavějším, je aplikace fotokatalýzy pro degradaci škodlivých látek v životním prostředí. Doposud provedenými studiemi bylo prokázáno, že tato technologie využívající sluneční energii může udržet naše životní prostředí čisté [29, 30]. Ukázalo se také, že fotokatalyzátor TiO₂ je schopen rozkládat nejen vodu za vzniku vodíku a kyslíku [31], ale i například kyanid [32], různá průmyslová barviva [33], dokonce také bakterie [34] a další zdraví nebezpečné látky a to za vzniku neškodného oxidu uhličitého a vody.

2.2.1. Princip fotokatalýzy a její oxidačně-redukční reakce

Jak již bylo výše zmíněno, nejvíce využívanými fotokatalyzátory jsou polovodiče. Fotokatalytická reakce u nich probíhá pouze v přítomnosti světla s vhodnou vlnovou délkou. Při vystavení fotokatalyzátoru světlu, dojde k absorpci energie fotonu pouze tehdy, pokud je tato energie vyšší nebo rovna energii zakázaného pásu. V případě fotokatalyzátoru TiO₂ je tato energie pro jeho fotoaktivnější krystalickou fázi anatas rovna 3,2 eV, což odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm [8]. Hodnota energie zakázaného přechodu je tedy minimum světelné energie potřebné k přechodu elektronů z valenčního pásu (vb) do pásu vodivostního (cb). Důsledkem přeskočení elektronu (e^-) do vodivostního pásu dochází ve valenčním pásu ke vzniku díry (h^+) [35, 36]. Tato excitace je popsána rovnicí 2.1



Pravděpodobnost přenosu náboje elektronů a děr a také rychlost těchto procesů závisí na pozici okraje valenčního a vodivostního pásu a na oxidačně redukčním potenciálu adsorbovaných částic. Porovnání šířky a pozic zakázaných pásů pro různé polovodiče je znázorněno na obrázku 2.4.



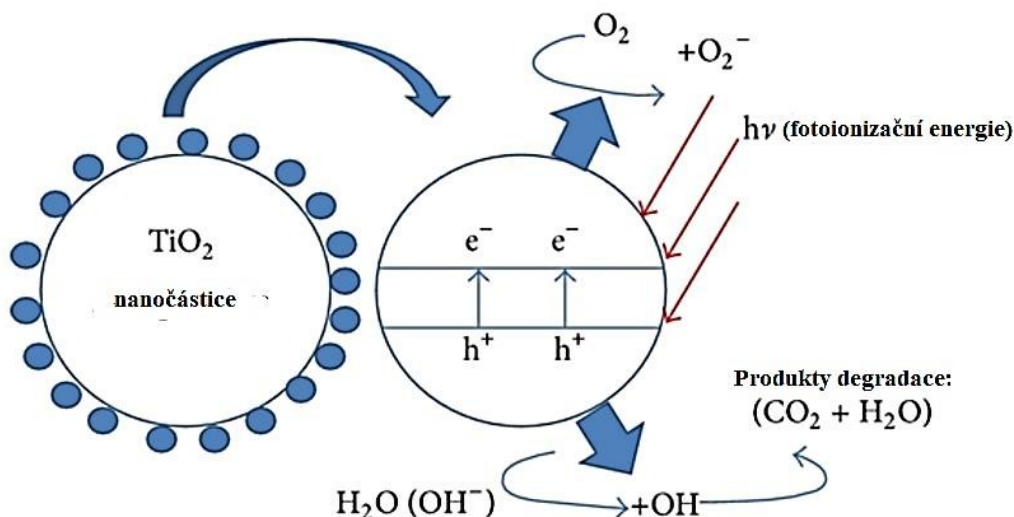
Obr. 2.4 Energie zakázaných pásů různých polovodičů ve vodných elektrolytech při pH 1, upraveno podle [37].

Vzniklé částice pak mohou spolu navzájem reagovat (2.2), což je při fotokatalýze nežádoucí jev. TiO_2 pak vykazuje menší účinnost a proto je snahou rekombinaci co nejvíce potlačit, v ideálním případě pak zcela vyloučit. Potlačení rekombinace elektronů a děr je možno docílit např. kombinací s jinými polovodiči nebo modifikací povrchu polovodiče přidáním kovů (Cu, Pt, Fe, W, atd.), tento proces se obecně nazývá dopací [37].



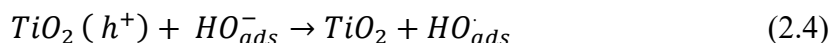
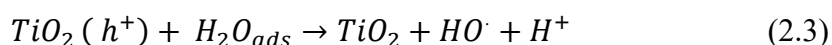
Dále mohou generované nosiče náboje (h^+ a e^-) reagovat s částicemi adsorbovanými na povrchu polovodiče, což vede ke vzniku různých radikálů (rovnice 2.3 – 2.11). To, zda převládá rekombinace nebo odbourávání organických látek závisí jak na povaze částic TiO_2 , teplotě okolí či pH, tak i na vlastnostech odbourávané organické látky [38].

Zjednodušený diagram průběhu katalýzy na povrchu polovodiče je znázorněn na obrázku 2.5.

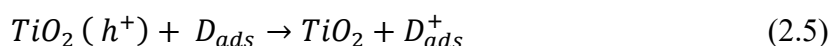


Obr. 2.5 Zjednodušený mechanismus fotokatalytické degradace organických sloučenin pomocí nanočástic na bázi TiO_2 , upraveno podle [39].

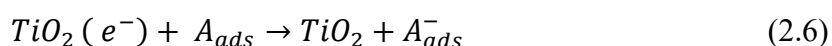
K rekombinaci elektronů a děr může docházet buď uvnitř polovodičových částic, nebo na jejich povrchu. Na povrchu mohou kladné díry, které mají silný oxidační charakter reagovat s vodou a vytvářet tak vysoce reaktivní hydroxylové radikály



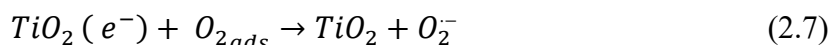
nebo rovnou samy reagují s naadsorbovanými látkami a tím je oxidují.



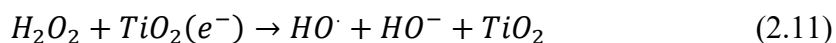
Naopak reakcí adsorbované látky s elektronem dochází k její redukci.



V případě, že by touto látkou byl kyslík, vznikl by superoxidový radikál O_2^- , který reakcí s protonem H^+ může vytvořit peroxidový radikál HO_2^\cdot .



Reakce peroxidových radikálu vytváří peroxid vodíků, který má stejně jako hydroxylové radikály oxidační vlastnosti a může rozkládat široké spektrum polutantů (barviva, bakterie, toxické látky atd.) [35].



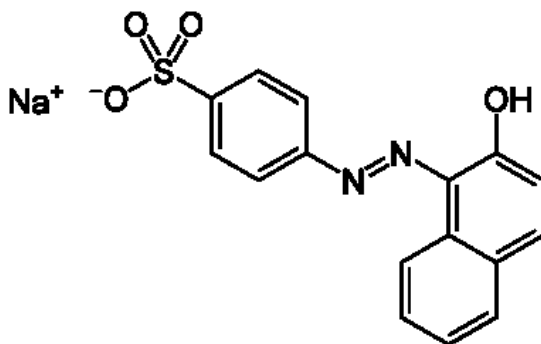
Všechny tyto aktivní částice (peroxidový radikál, superoxidový radikál, peroxid vodíku) jsou schopny štěpit organické vazby a rozkládat organické molekuly na netoxické, nebo méně nebezpečné látky, většinou až na vodu, oxid uhličitý a minerální kyselinu. Tento způsob odbourávání organických látek patří mezi tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP – advanced oxidation processes) a nazývá se heterogenní fotokatalytická oxidace [38].

2.2.2. Fotokatalytická aktivita a její měření

Kvantitativním měřítkem účinnosti fotokatalyzátoru je tzv. fotokatalytická aktivita (FA), která je úzce propojena se strukturními vlastnostmi fotokatalyzátoru. V případě TiO_2 jde především o krystalinitu anatasu (velikost krystalitů a podíl krystalické fáze), velikost specifického povrchu a také o tvar a velikost póru. Platí zde, že čím je velikost krystalitů větší, tím je fotokatalytická účinnost nižší. Zároveň z literatury vyplývá, že s rostoucím podílem krystalické formy TiO_2 roste jeho fotoaktivita. Také můžeme říci, že fotokatalyzátory s velkým specifickým povrchem mají možnost adsorbovat větší množství přeměňovaných látek a to může taktéž vést k vyšší fotokatalytické účinnosti [40].

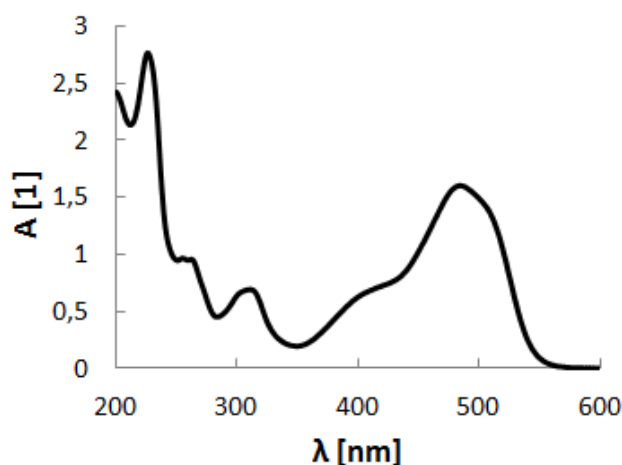
Nejrozšířenější metoda testování fotodegradační aktivity fotokatalyzátorů je fotokatalytický rozklad modelových sloučenin (Rhodamin B, Methylenová modř, Acid Oranž 7), jednodušších organických látek (4 - chlorfenol, kyselina octová), oxidací plynných látek (NO , NO_x), nebo rozkladem modelových látek nanesených v tenkých vrstvách např. kyseliny olejové a to vše za přístupu UV záření.

Mezi nejstudovanější azobarvivo používané k fotokatalytické degradaci je kyselá oranž 7 (AO7). Jedná se o sodnou sůl kyseliny (2-hydroxy-1-naftylazo) benzensulfonové. Degradace a tvorba vedlejších produktů jsou plně popsány v následujících studiích [41, 42]. Chemická struktura barviva AO7 je na obrázku 2.6.



Obr. 2.6 Chemická struktura azobarviva AO7, upraveno podle [38].

Absorpční spektrum AO7 je znázorněné na obrázku 2.7. Můžeme na něm vidět hlavní výhodu tohoto barviva a to je jeho absorpční minimum při vlnové délce okolo 365 nm. Při této vlnové délce barvivo nijak zvlášť neabsorbuje a většina záření je absorbována samotným fotokatalyzátorem. Nedochází tedy k výraznému zkreslení výsledků. Absorpční maximum se nachází až při 485 nm. Koncentrační změny AO7 probíhající během fotodegradace lze stanovit pomocí absorpční spektroskopie ve viditelné oblasti.



Obr. 2.7 Absorpční spektrum AO7, upraveno podle [38].

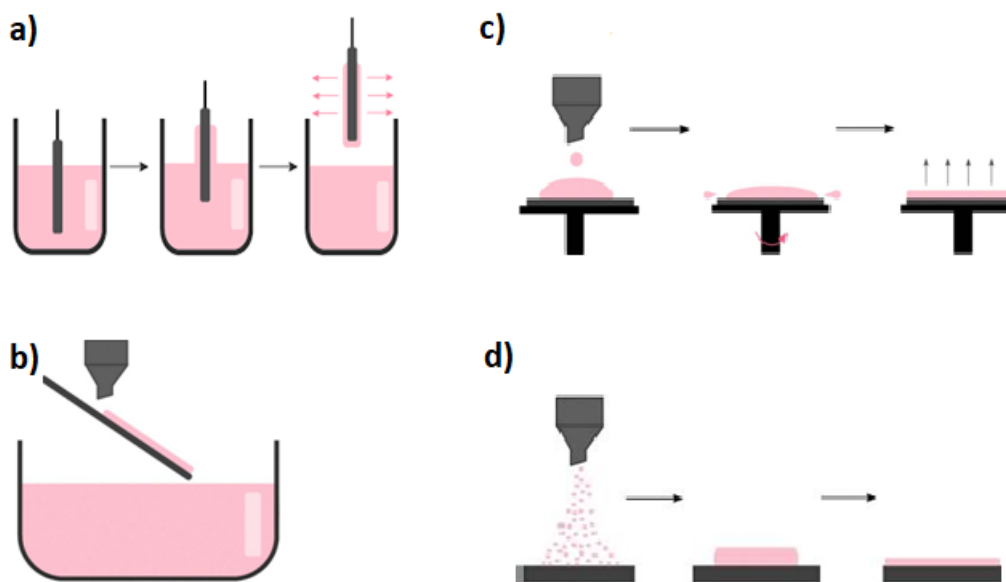
TiO₂ využívané při fotokatalýze může být ve formě **a)** prášku, **b)** tenké vrstvě nebo **c)** zakomponovaný do celého objemu zkušebního tělesa.

a) Je-li fotokatalyzátor práškem, pak je tento prášek (např. TiO₂) suspendován do roztoku s modelovou látkou, která má být degradována. Spektrálně lze pak snadno změřit změny absorpčního spektra roztoků. Azobarviva vykazují vysoké fotoabsorpční koeficienty, díky této jejich vlastnosti lze určovat barevné změny v roztoku i při nízkých koncentracích. Při tomto způsobu použití fotokatalyzátorů může nastat problém se separací fotokatalyzátoru po fotodegradačním procesu.

b) Fotokatalyzátory mohou být naneseny na povrchy ve formě tenkých vrstev. Například TiO₂ lze připravit ve formě tenké vrstvy pomocí různých depozičních metod. Tyto metody můžeme rozdělit na chemické (CVD, neboli Chemical Vapour Deposition) a fyzikální (PVD – Physical Vapour Deposition). Řadíme zde metody jako depozice z roztoku, rotační nanášení, namáčení, tiskové metody, vakuové napařování a katodové napařování. Pomocí těchto metod lze připravit jak monomolekulární vrstvy tak multivrstvy. Mezi oblíbené metody přípravy tenkých vrstev patří nanášení z kapalně fáze. Velkou výhodou těchto metod je rozmanitost způsobů, kterými lze tenké vrstvy nanášet. Patří zde například **a)** dip coating, **b)**

flow coating, **c)** spin coating a **d)** spray coating. Tyto metody nanášení jsou schematicky zobrazeny na obrázku 2.8.

c) Další možností aplikace práškového fotokatalyzátoru (například TiO_2) je jeho přímé přimíslení například do stavebních hmot, jako je např. cement, čerstvý beton nebo nátěrové hmoty.



Obr. 2.8 Způsoby nanášení tenkých vrstev, upraveno podle [43].

2.3. Struktura a klasifikace vybraných nosných matric pro fotokatalytické nanokompozity

Jednou z možností jak eliminovat možná environmentální rizika nanočástic TiO_2 je jejich ukotvení na vhodný substrát, čímž jsou získány kompozitní materiály, které si zachovávají vlastnosti spojené s nanorozměrem TiO_2 . Díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem, nezávadnosti k životnímu prostředí a snadné dostupnosti za nízkou cenu jsou vhodnými hostitelskými matricemi práškové jílové nosiče.

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrдне po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnatou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například

krystalické i nekystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku [44].

Jílové minerály patří k přírodním nano-materiálům, jejichž strukturu lze dle potřeby modifikovat (například interkalací) a následně technologicky využít. Z hlediska sorpcí a výměnných reakcí probíhajících v mezivrstvích jsou nejvýznamnějšími jílovými minerály fylosilikáty. Mezi tyto vrstevné silikáty patří skupiny serpentinu (kaolinit, vermikulit) a skupiny smektitů (montmorillonit, beidelit, nontronit, hektorit a saponit). Uvedené minerály jsou uplatňovány v nejrozličnějších odvětvích, mezi které patří stavebnictví, gumárenství, chemický průmysl, farmacie, výroba kosmetiky, keramiky a porcelánů [45].

Jílové minerály jsou dle chemického složení, typu vrstev, velikosti náboje na vrstvě a obsahu v mezivrstvích klasifikovány podle mezinárodní komise Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA, International Association for the Study of Clays) [46]. Podle této komise AIPEA lze minerály přítomné v jílech rozdělit do dvou následujících skupin:

i. Jílové minerály

Do této skupiny patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají obvykle tyto minerály pouze minoritními složkami jílu.

ii. Doprovodné minerály

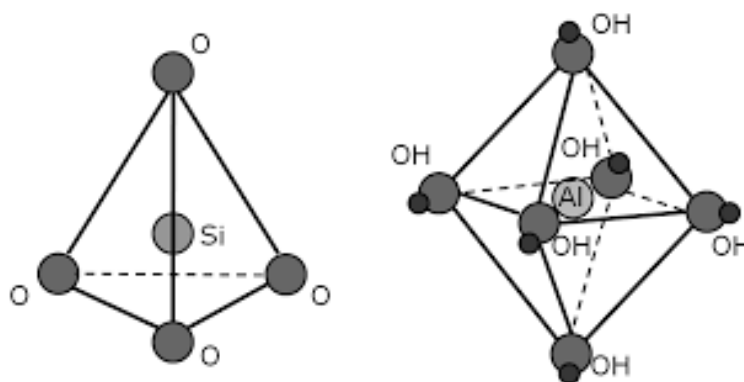
Mezi doprovodné minerály patří takové minerály, které sice mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály [44].

2.3.1. Fylosilikáty (vrstevnaté silikáty)

Fylosilikáty jsou vrstevnaté křemičitany, které se v přírodě vyskytují nejčastěji ve formě malých šupinek, vloček nebo destiček. V menší míře pak jako vlákna nebo trubičky. Tyto minerály mají většinou světlé zbarvení, jsou měkké a mají nízkou hustotu. Fylosilikáty patří mezi běžné a velmi rozšířené minerály. Fylosilikáty jsou zajímavé tím, že představují skupinu minerálů, které při velmi podobném chemickém složení a dokonce i velmi podobné struktuře vykazují velkou pestrost vlastností [47].

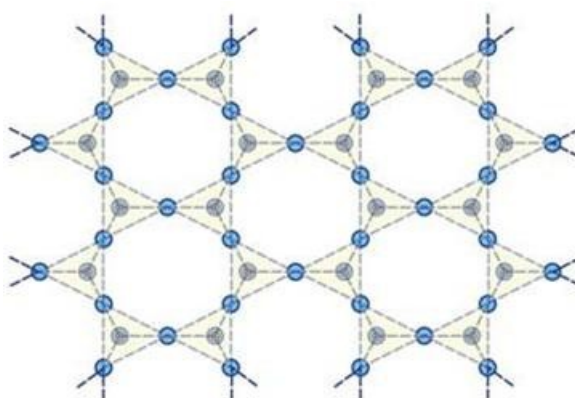
Struktura fylosilikátů bývá vybudována ze základních koordinačních polyedrů, tetraedrů $[\text{TO}_4]^{m-}$ a oktaedrů $[\text{MA}_6]^{n-}$, které jsou uspořádány do „nekonečných“ vrstev. Schéma těchto pravidelných polyedrů je znázorněna na obrázku 2.9. Ve skutečnosti však bývají

deformované. Jako T jsou označeny centrální kationty tetraedrů, a kromě nejčastějšího Si^{4+} jimi mohou být také např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Jako M jsou označeny centrální kationty oktaedrů, kterými mohou být například Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ [44].



Obr. 2.9 Schéma tetraedrů $[\text{TO}_4]^{m-}$ (vlevo) a oktaedrů $[\text{MA}_6]^{n-}$ (vpravo), převzato z [48].

Vazby mezi křemíkem a kyslíky v tetraedrech jsou pevné, zatímco mezi vrstvami tetraedrů jsou slabé, což je příčinou některých vlastností fylosilikátů, např. dokonalá štěpnost rovnoběžně s vrstvami tetraedrů. Plošné uspořádání tetraedrů je zobrazeno na obrázku 2.10.



Obr. 2.10 Spojení tetraedrů fylosilikátů, převzato z [49].

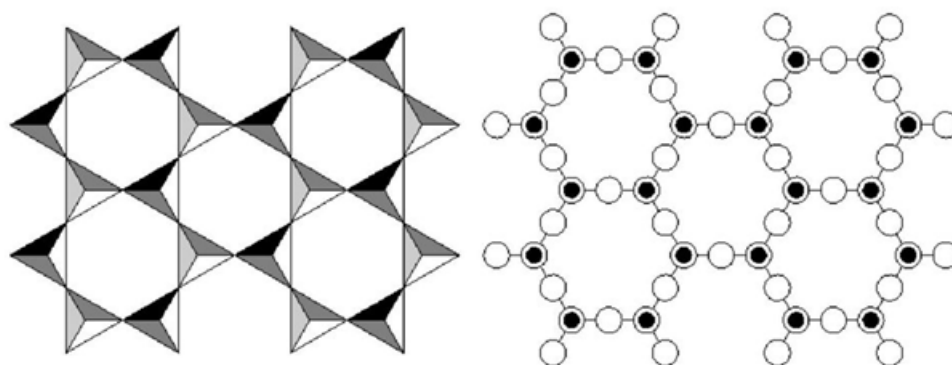
Mezi fylosilikáty jsou zařazeny nejen tzv. planární fylosilikáty, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, ale také tzv. neplanární fylosilikáty, v jejichž strukturách dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, nebo k ohnutí, či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí [44].

Planární fyllosilikáty

Planární fyllosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením T_2O_5 ($T = \text{Si, Al, . . .}$), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, či jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní jednotku struktury. Jako mezivrstvi bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a mezivrstevní materiál je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrstvi [44].

Tetraedrická síť

Dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy, a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů, mají v idealizovaném případě hexagonální symetrii $P(6)$ mm. Tetraedrická síť je zobrazena na obrázku 2.11.



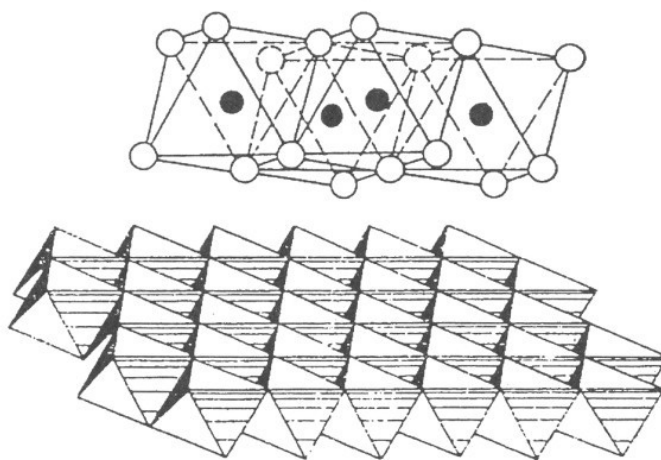
Obr. 2.11 *Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo). Prázdné kroužky označují atomy kyslíku a plné kroužky tetraedrické kationty, převzato z [50].*

S ohledem na dva vektory, tradičně používané základní ortogonální buňky \mathbf{a} a \mathbf{b} , lze chemické složení tetraedrické sítě vyjádřit jako T_4O_{10} . Jak již bylo řečeno, v tetraedrických sítích fyllosilikátů mohou být přítomny nejen tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ale také $[\text{AlO}_4]^{5-}$ či $[\text{FeO}_4]^{5-}$. Ve struktuře fyllosilikátů však samostatná tetraedrická síť neexistuje. Vždy je poměrně těsně spojena se sítí oktaedrů přes rovinu vrcholových tetraedrických kyslíků [44].

Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů $[MA_6]^{n-}$, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Na obrázku 2.12 je uvedena oktaedrická síť v atomárním a polyedrickém zobrazení. Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny nejen stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické sítě na tři skupiny:

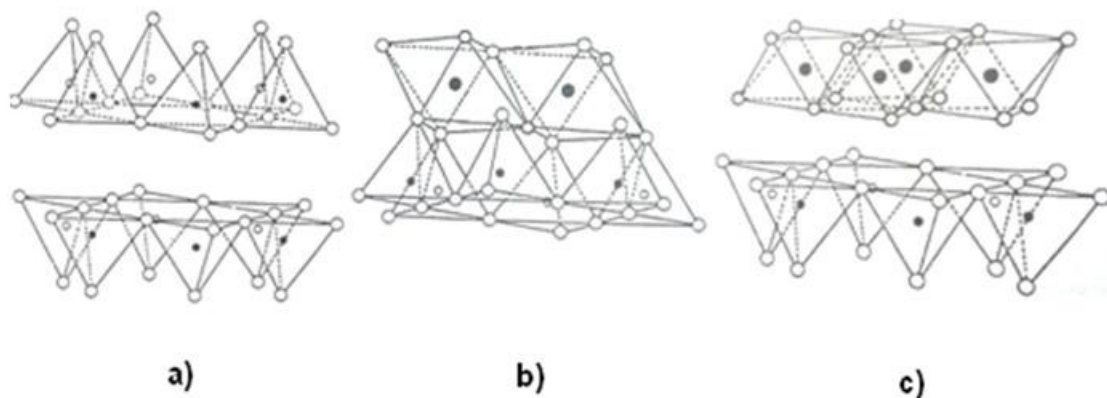
- Homooktaedrické sítě**, kde jsou v každé trojici sousedních oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice stejným způsobem.
- Mesooktaedrické sítě**, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich dvě centrální pozice stejným způsobem a třetí je obsazena způsobem jiným, a to uspořádaně v rámci celé sítě.
- Heterooktaedrické sítě**, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice různým způsobem, a to uspořádaně v rámci celé sítě.



Obr. 2.12 Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty, převzato z [44].

Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Obecně lze říci, že ve strukturách fylosilikátů může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě (**Obr. 2.13**). Z hlediska typu uvedeného spojení lze rozlišit následující varianty:



Obr. 2.13 Tři typy spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. **a)** Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí. **b)** Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. **c)** Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH oktaedrické sítě, upraveno podle [44].

» **Spojení dvou tetraedrických sítí** realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí.

- a)** Pomocí slabých Van der Waalsových sil.
- b)** Pomocí kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry a vzniklé vazby mají v tomto případě iontový charakter.
- c)** Pomocí kationtů s hydratačními obaly a vzniklé vazby jsou pak mnohem slabší než v předchozím případě.

» **Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě** přes společnou rovinu kyslíkových atomů.

Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označovaných jako vrstvy:

a) Vrstvy 1:1 (Obr.2.14). Jde o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě. Tyto vrstvy vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových



atomů.

Obr. 2.14 Schéma spojení tetraedrické a oktaedrické sítě do vrstvy typu 1:1, upraveno podle [45].

b) Vrstvy 2:1. (Obr. 2.15). Jde o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou. Tyto vrstvy vznikají, má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společné dvě roviny kyslíkových atomů.



Obr. 2.15 Schéma spojení dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě do vrstvy 2:1, upraveno podle [45]

» **Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě** a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů OH^- oktaedrické sítě.

Jak již bylo řečeno v úvodu části **2.3.1**, prostor mezi vrstvami ve struktuře fylosilikátu vybudovaného z jednoho, nebo druhého typu vrstev je označován jako mezivrství. Spojení jedné vrstvy s mezivrstvem vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátu, která představuje jeho úplné složení [44].

Planární fylosilikáty můžeme pomocí strukturních a krystalochemických rysů jejich základních jednotek rozdělit do sedmi skupin, které jsou uvedeny níže v tabulce **2.2**.

Tab. 2.2. Rozdělení planárních fylosilikátů [44].

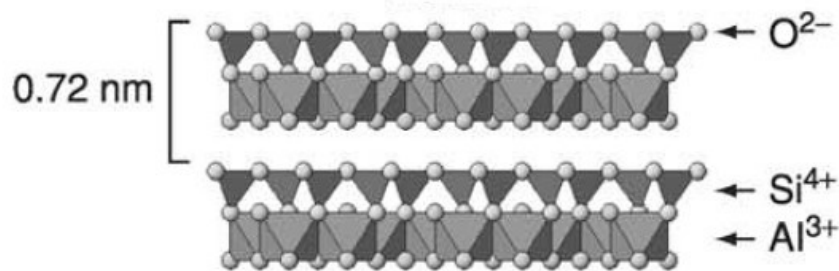
Skupina	Typ vrstev	Příklady minerálů	Skupina	Typ vrstev	Příklady minerálů
serpentinu- kaolinu	1:1	kaolinit, dickit, amesit, lizardit, nakrit	smektitů	2:1	hektorit, volkon- skoit, montmorillonit
mastku- pyrofylitu	2:1	mastek, willemseit, kerolit, pyrofylit	vermikulitů	2:1	trioktaedrický a diok- taedrický vermikulit
slid	2:1	muskovit, illit, biotit, flogopit, eastonit	chloritů	2:1	chamosit, nimit, donbasit, sheridanit
křehkých slid	2:1	anandit, margarit, bityid, černikit	pravidelně smíšených	2:1	rectorit, kulkeit, corrensit, aliettit

Neplanární fylosilikáty

Struktury neplanárních fylosilikátů jsou podobně jako výše popisované struktury planárních forem, tvořeny vrstvami 1:1 či 2:1. Tyto vrstvy jsou však modulované, u nichž dochází k periodickému porušení sítí těchto vrstev, nebo mohou být ohnuté až cylindricky svinuté či mohou mít dokonce sféroidní charakter. Neplanární fylosilikáty lze rozdělit na dvě hlavní skupiny a to na fylosilikáty s modulovanou strukturou a s cylindrickou či sféroidní strukturou.

2.3.2. Kaolinit

Kaolín je bílá nebo světle zbarvená zemina s vysokým obsahem minerálu kaolinitu (40% - 70%). Dále může obsahovat křemen, slídy a živce. Chemické složení kaolinu bývá poměrně stabilní a podle jeho čistoty se může blížit teoretickému kaolinitu. Chemické složení lze vyjádřit následujícím podílem oxidů: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O . Kaolinit, hydratovaný křemičitan hlinitý, chemického vzorce $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, je podle White [51] nejrozšířenějším fylosilikátem v půdách. Kaolinit vzniká ve vlhkém prostředí chemickým zvětráváním draselných živců (kaolinizace) anebo jako sekundární fáze rozkladem illitu. V přírodě se vyskytuje v podobě tenkých lupínků až silných krystalů, které se mohou snadno štěpit podle plochy 001 na velmi tenké lupínky. Struktura minerálů (**Obr. 2.16**) je tvořena jednou SiO_4 tetraedrickou a jednou $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ dioktaedrickou sítí, jež vytvářejí jednu vrstvu o tloušťce 0,72 nm. Proto také bývá označován jako 1:1 fylosilikát [44].

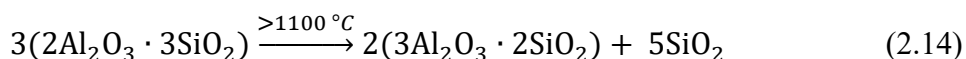
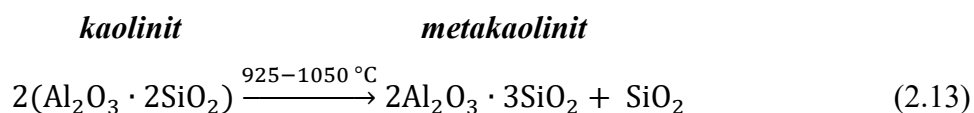
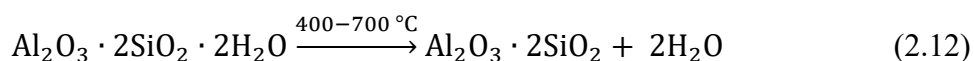


Obr. 2.16 Schematické zobrazení vrstevnaté struktury kaolinitu, převzato a upraveno podle [52].

Kaolin patří k nejpoužívanějším průmyslovým materiálům. Díky své chemické inertnosti a příznivým vlastnostem (bělost, měkkost a snadné štěpení) je vhodný pro řadu různých průmyslových aplikací. Využívá se např. ve stavebnictví, v inženýrství životního prostředí, v medicíně, kosmetice či potravinářství [53]. Ve stavebním průmyslu je používán

při výrobě cementu, keramiky, porcelánu a cihel. Dále se používá také jako plnivo do barev, nátěrů, gum, plastů a papíru. V chemickém průmyslu se využívá jako nosič katalyzátorů [54].

Kaolinit bývá za normálních podmínek stabilní. Jeho tepelnou úpravou (450 až 850 °C) dochází ke ztrátě vázané vody, k rozkladu jeho struktury a vzniku vysoce reaktivní přechodné fáze – metakaolínu. K tvorbě metakaolinitu dochází postupně v závislosti na velikosti částic, dokonalosti jeho krystalové struktury, přítomnosti minerálních přísad a rychlosti a podmínkách zahřívání. Během tepelné úpravy kaolínu může v závislosti na teplotě docházet k různým dějům. Tyto děje jsou popsány pomocí zjednodušených chemických rovnic (2.12 – 2.15).



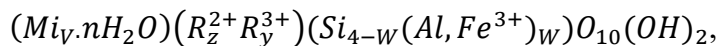
Pokud teplota kalcinace přesáhne 900 °C (2.13) dochází ke vzniku krystalické Al-Si spinelové fáze a amorfního SiO₂. Při dalším zvyšování teploty nad 1100 °C (2.14) probíhá tvorba krystalického mullitu a následně krystalizaci cristobalitu z amorfního SiO₂ (2.15) [53, 54, 55].

Morat ad Comel [56] ve své práci uvádí, že kalcinační teploty v rozsahu 700 – 800 °C jsou nejlepší pro tepelnou aktivaci a uvádí, že kalcinační teplota vyšší než 850 °C způsobuje krystalizaci metakaolínu s následným poklesem reaktivity. Naopak Chen a Tuan [57] uvádí, že pro vznik metakaolínu je teplota < 600 °C dostačující. Krajčí [58] a Janotka [59] využili pro vzorky přípravu metakaolínu hodinovou kalcinaci při 650 °C. Rashad [53] na základě shromáždění literárních informací o této problematice, došel k závěru, že nejvhodnější teplota pro kalcinaci kaolínu za účelem získání metakaolínu s vysokou pucolánovou aktivitou se od jednoho autora k druhému poměrně velmi liší. Rovněž doba zahřívání není přesně určena. Optimální teplota kalcinace může být v rozmezí 600 °C – 850 °C po dobu 1 – 12 hodin. Tyto rozdíly mohou souviset s již zmíněnými vlastnostmi výchozího kaolínu.

2.3.3. Vermikulit a Bentonit

Vermikulit

Vermikulit je vrstevnatý 2:1 fylosilikát s obecným krystalochemickým vzorcem



kde Mi jsou mezivrstevní kationty. Jako oktaedrické kationty R^{2+} vystupují Mg^{2+} , Fe^{2+} a Ni^{2+} a jako R^{3+} vystupují Al^{3+} a Fe^{3+} . Prvkové složení vermikulitu je velmi proměnlivé, a proto je označován podle dominujícího mezivrstevního kationtu (Mi) například jako Mg-vermikulit nebo Ba-vermikulit. Množství obsažených oxidů se nejčastěji pohybuje v následujících rozmezích: SiO_2 (37 – 42 %), MgO (14 – 23 %), Al_2O_3 (8 – 15 %) Fe_2O_3 (5 -17 %) a obsah vody se pohybuje okolo 5 %. Obsah molekulární vody v mezivrstevním prostoru bývá od 12 až do 14 % [60].

Vrstvy vermikulitu jsou složeny ze dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě. Hliník (Al^{3+}) v oktaedrech může být nahrazen ionty Mg^{2+} nebo Fe^{2+} , případně Fe^{3+} . Křemík (Si^{4+}) v tetraedrech může být substituován ionty Al^{3+} nebo Mg^{2+} . Následkem těchto výměn je vytvoření vysokého náboje na jednotlivých vrstvách, který je kompenzován kationty K^+ , Na^+ a nebo dvojmocnými ionty Ca^{2+} nebo Mg^{2+} , obsaženými v mezivrstevním prostoru.

Vysoký náboj na vrstvách vermikulitů je příčinou vysoké kationtové výměnné kapacity, která způsobuje vysokou afinitu slabě hydratovaných kationtů (např. K^+ , NH_4^+ , Rb^+ a Cs^+) a přednostně je adsorbují. Tyto adsorbované kationty jsou pak obtížně vyměnitelné [61]. Po fixaci těchto kationtů dochází v mezivrství ke kolapsu vrstevnaté struktury. Vzhledem k velikosti mezivrstevního prostoru a relativně slabým silám, které působí v tomto prostoru, mohou být kationty v mezivrství hydratovány ve vodném prostředí, kdy dochází k expanzi mezivrství, což má za následek rozšiřování mezivrstevního prostoru. V hydratované formě tedy dochází k oslabení sil a oddálení jednotlivých vrstev, tzv. interkalaci. Hydratace vermikulitu způsobuje jeho objemovou změnu, která se projevuje navenek bobtnáním. Díky jeho schopnosti přijímat do svého mezivrství vodu a organické látky a tím měnit mezivrstevní vzdálenost je zařazován k tzv. expandujícím minerálům. Jeho další mimořádnou schopností je tzv. exfoliace. Exfoliace je proces tepelné expanze, při kterém se mění krystalická voda v interlaminární prostor na páru, která několikanásobně zvětšuje tento prostor (8 – 20x) a odděluje od sebe laminární vrstvy. Na základě těchto schopností bývá používán v oblasti ochrany životního prostředí jako nosič pesticidů, pro těsnění skládek odpadů, stabilizaci kalů, pro likvidaci radioaktivních odpadů apod. [62]. Při zahřívání je vermikulit schopen zvětšit

svůj objem na 18 – 50-ti násobek původní hodnoty. Z jednotlivých šupinek přitom vznikají červovité, zprohýbané útvary. Takto expandovaný vermikulit se vyznačuje nízkou hustotou a vynikajícími zvukovými a tepelně izolačními vlastnostmi. Vyžíhaný vermikulit se proto často využívá jako izolační materiál např. v hutnictví a stavebnictví. Jeho použití ve stavebnictví je velice široké a různorodé. Expandovaný vermikulit se využívá jako komponenta upravující objemovou hmotnost a tepelnou vodivost betonů, malt a omítkovin. Expandovaný vermikulit je poměrně tepelně stálý až do 1000 °C, proto se uplatňuje při výrobě protipožárních nástřiků a obkladových materiálů. Dále se používá v keramice jako přísada k odlehčování střepe [63].

Bentonit

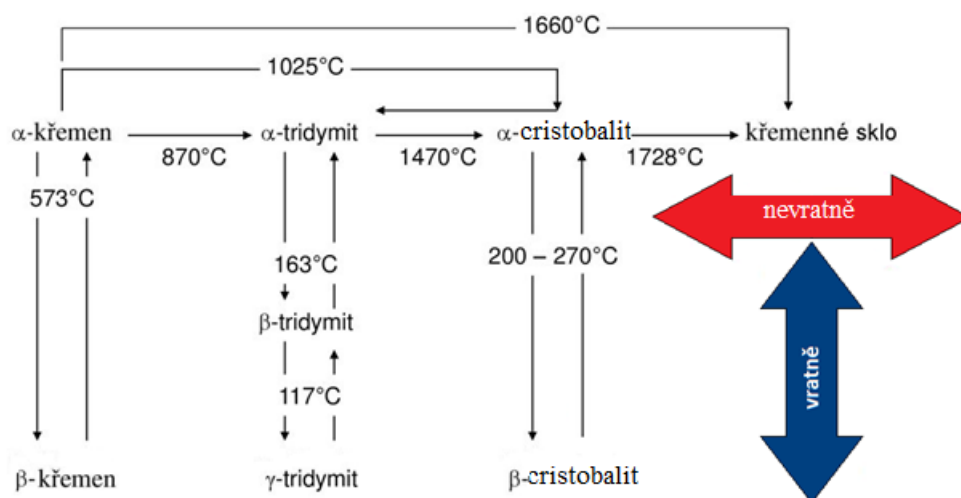
Bentonit je jílovitá hornina vznikající alterací vulkanického skla či zvětráváním matečné horniny v alkalickém prostředí. Jeho hlavní součástí jsou minerály skupiny smektitů, tvořené převážně jílovým minerálem montmorillonitem $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ (65 – 80 %). Montmorillonit je nositelem charakteristických vlastností bentonitu, jakými jsou např. sorpční schopnost, vysoká kation výměnná schopnost, plastičnost a bobtnavost [64]. Montmorillonit řadíme do skupiny 2:1 vrstevnatých silikátů a podobně jako vermikulit patří mezi materiály s expandující strukturou. Díky své schopnosti zvětšovat svou mezivrstevnou vzdálenost bývá využíván zejména v chemickém průmyslu a to jako nosič katalyzátorů či jako samotný katalyzátor. Ve stavebnictví se využívá pro svou bobtnavost, hydrofilitu, gelotvornost či tmelící vlastností jako přísada do betonů, malt a omítek. Využívá se taky pro izolování skládek, uložišť kontaminovaných odpadů či přehrad. Dále se montmorillonit používá jako plastifikátor v keramickém průmyslu při výrobě filtrů či keramických dlaždic. V potravinářském průmyslu anebo v odpadovém hospodářství se využívá především jako adsorbent díky svému velkému specifickému povrchu. Interkalací vhodných organických či anorganických sloučenin lze u montmorillonitu zvýšit specifický povrch a také porézní strukturu a tím značně zvýšit účinnost sorpce nejrůznějších polutantů [60, 65].

2.3.4. Křemen

Křemičitany (silikáty) představují největší skupinu minerálů s nejvyšším hmotnostním zastoupením v zemské kůře (cca. 90 hm %). Jsou v podstatě zastoupeny téměř ve všech ložiscích užitkových minerálů, nejen jako doprovodné minerály rudních ložisek (hlušina), ale mnohdy jako nositelé cenných kovů (Ni, Zn, Be, Zr, Li, Cs, Rb, U, vzácných zemin apod.) [66].

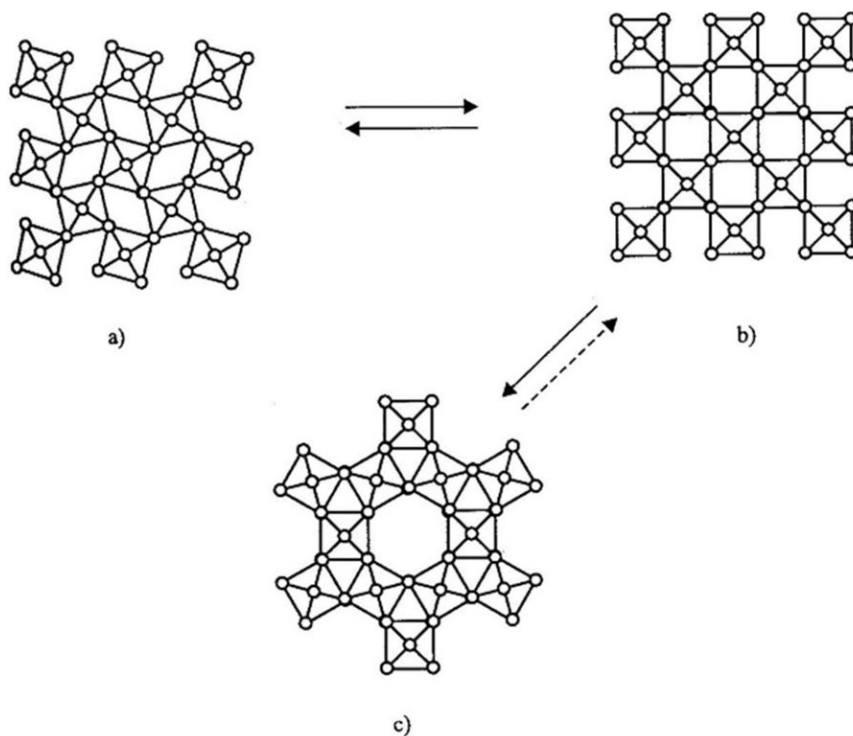
Minerály skupiny křemene zahrnují polymorfózy SiO_2 , odrůdy křemene a opály [67]. Z těchto minerálů je křemen nejdůležitější a nejrozšířenější minerál v půdách. Křemen je hlavní součástí mnoha vyvřelin a usazených hornin - žuly, porfyrů, pískovců, křemenců atp. Tento minerál je krystalický SiO_2 , vyznačující se značnou tvrdostí ($\text{HM} = 7$). Je mnohem odolnější proti chemickým vlivům než ostatní součásti hornin. Při vysokých teplotách je schopen reagovat na hydrogensilikáty. Hydrogensilikáty vápníku jsou základem silikátových stavebních materiálů [63]. Složení křemene odpovídá jeho teoretickému vzorci SiO_2 . Příměsi bývají přítomny jen ve stopovém množství. Je chemicky i mechanicky stabilní a odolný vůči zvětrávání. Použití křemene je velmi široké. Jako křemenný písek se používá ve stavebnictví, například v omítkách, betonech, stavebních dílcích, jako stavební kámen, v keramice, jako brusný a abrazivní materiál, při výrobě skla, porcelánu, barev a filtračních materiálů. Čisté formy křemene bez optických defektů se používají při výrobě měřicích přístrojů, v optice a elektronice [47].

Oxid křemičitý tvoří v přírodě řadu polymorfních modifikací (křemen, tridymit, cristobalit). Podmínky vzniku a strukturních přechodů mezi jednotlivými modifikacemi nejsou dosud zcela vyjasněny. Křemen, tridymit a cristobalit vytvářejí každý dva typy modifikací s mírně odlišnou strukturou: “nižší” (nizkoteplotní) a “vyšší” (vysokoteplotní). Nižší modifikace křemene α při zvýšení teploty nad určitou mez přecházejí na vyšší modifikaci β se symetričtější strukturou a nižší hustotou (β křemen, β cristobalit a β tridymit). Podobně při poklesu teploty pod určitou hranici přecházejí vyšší modifikace na nižší. Při všech těchto změnách dochází k náhlému zvětšení objemu. Možné přechody SiO_2 v závislosti na teplotě jsou znázorněny na obrázku 2.17.



Obr. 2.17 Schéma polymorfních přeměn SiO_2 , převzato a upraveno z [68].

Modifikace SiO_2 se mohou mezi sebou přeměňovat dvěma způsoby (vratným a nevratným). Přeměna vratným způsobem probíhá rychle a nedochází k přetržení vazeb. U přeměn nevratných je tomu naopak. Strukturní změny probíhají pomalu a dochází k přetržení vazeb mezi tetraedry SiO_4 (**Obr. 2.18**).



Obr. 2.18 Schéma strukturních změn při přeměnách mezi modifikacemi SiO_2 ,
a) β - křemen, nízkoteplotní forma modifikace SiO_2 ,
b) α - křemen, vysokoteplotní forma modifikace SiO_2 křemene, vznik rychlou, otočnou přeměnou β - křemene
c) α - cristobalit, vysokoteplotní forma modifikace SiO_2 cristobalitu, vznikl pomalou rekonstrukční přeměnou α - křemene, převzato z [69].

2.4. Anorganická pojiva na bázi cementu

Pojiva jsou látky nebo směsi látek, které mají schopnost samovolného zpevňování. Díky této schopnosti dokážou spojovat zrnité systémy v pevný kompaktní celek.

Pojiva můžeme dělit na anorganická či organická a dále pak podle několika kritérií na mechanická, chemická, vzdušná, hydraulická. Podle toho, zda při tuhnutí a tvrdnutí dochází ke změně jejich chemického složení, rozdělujeme je na pojiva mechanická a chemická. U mechanických pojiv nedochází ke změně chemického složení. Řadí se zde jíly, asfalty, dehty, některá lepidla a pájky. Mezi pojiva chemická, u kterých dochází k chemické změně, patří např. vápno, sádra a cement. Dále pojiva dělíme na vzdušná a hydraulická a to podle toho, v jakém prostředí jednotlivá pojiva tuhnou a tvrdnou. Při tvrdnutí vzdušných pojiv, jako je např. vzdušné vápno a sádra, vznikají produkty částečně rozpustné ve vodě a proto jejich tvrdnutí a následné používání musí probíhat pouze na vzduchu. Hydraulická pojiva jako je např. hydraulické vápno nebo cement můžeme po počátečním zatuhnutí na vzduchu nechat tuhnout a tvrdnout jak na vzduchu, tak i pod vodou. Vznikající produkty tvrdnutí jsou ve vodě prakticky nerozpustné [70].

Cement, značený zkratkou CEM, je podle normy ČSN EN 197-1 [71] práškové hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě [72]. Mezi základní zásady technologické výroby patří správné chemické a mineralogické složení surovinové směsi, vhodná zrnitost, správné mletí slínku s přísadami na požadovanou jemnost a optimální teplota výpalu. Celkový obsah aktivního oxidu vápenatého (CaO) a aktivního oxidu křemičitého (SiO_2) musí být v cementu nejméně 50 % hmotnosti.

Podle převažující aktivní složky je možno rozdělit cementy do dvou hlavních skupin:

» **křemičitanové (silikátové) cementy**, jejichž nejvýznamnějším zástupcem je cement Portlandský (s převahou křemičitanů vápenatých);

» **hlinitanové (aluminátové) cementy**, s převahou hlinitanů vápenatých [73].

Cementy lze dále na základě normy ČSN EN 197-1 rozdělit dle několika hledisek:

a) **podle složení**, kdy se cement označuje římskou číslicí I-V.

- » Portlandský cement (CEM I)
- » Portlandský cement směsný (CEM II)
- » vysokopecní cement (CEM III)

- » pucolánový cement (CEM IV)
- » směsný cement (CEM V).

b) podle konkrétního druhu příměsí:

- » K – slínek
- » D – křemičitý úlet
- » P – přírodní pucolány
- » V – křemičité popílky
- » W – vápenaté popílky
- » T – kalcinovaná břidlice
- » LL,L vápence

c) podle vaznosti (pevnosti): Číslo uvádí pevnost cementu po 28 dnech v MPa.

- » 32,5
- » 42,5
- » 52,5

d) podle rychlosti vývoje počátečních pevností:

- » N - normální
- » R - rychlý
- » L - pomalý

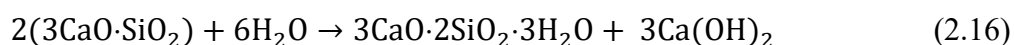
Počáteční pevností cementu se rozumí pevnost zkušebních těles v tlaku po 2 a 7 dnech. Normalizovaná pevnost tlaku se stanovuje podle ČSN EN 196-1. Požadované podrobnosti mechanických a fyzikálních hodnot pro běžné cementy uvádí **Tab. 2.3**.

Tab. 2.3 Požadavky na mechanické a fyzikální vlastnosti cementů, převzato z [63].

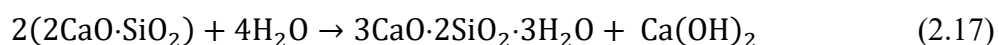
Pevnostní třída	Pevnost v tlaku [MPa]				Počátek tuhnutí [min]	Objemová stálost [mm]	
	Počáteční pevnost		Normalizovaná pevnost				
	2 dny	7 dnů	28 dnů				
32,5	-	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 60	≤ 10	
32,5 R	≥ 10	-					
42,5	≥ 10	-	≥ 42,5	≤ 62,5			
42,5 R	≥ 20	-			≥ 45		
52,5	≥ 20	-	≥ 52,5	-			
52,5 R	≥ 30	-					

Hlavními operacemi při výrobě cementu jsou mletí a mísení vstupních surovin, z kterých se tepelným zpracováním (výpalem) při teplotě nad mez slinutí (zhruba 1450°C)

vyrábí meziprodukt, tzv. slínek. Ten se po rychlém ochlazení dále mele s příměsemi na cement. Výpal slínku lze podle teploty rozdělit na děj sušící, přehřívací, kalcinační neboli dekarbonatační, exotermický, slinovací a chladící. Nejdůležitější oblastí teploty pro tvorbu slínku je rozmezí teplot 1350 až 1450°C. Nad teplotou 1350°C vzniká nejžádanější slínkový minerál C_3S , který je nositelem charakteristických vlastností Portlandského cementu. Hlavními účinnými hydraulickými složkami cementů jsou tzv. slínkové minerály, tedy sloučeniny CaO s SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 (trikalciumpsilikát – $3CaO \cdot SiO_2$ – C_3S , dikalciumsilikát – $2CaO \cdot SiO_2$ – C_2S , tetrakalciumaluminátferit – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ – C_4AF a trikalciumaluminát $3CaO \cdot Al_2O_3$ – C_3A). Důsledkem hydratace těchto původně bezvodých slínkových minerálů je vznik hydratačních produktů a tím způsobené hydraulické tvrdnutí cementu [74]. Hydrataci můžeme zjednodušeně vyjádřit následujícími reakcemi alitu a belitu s vodou, které jsou popsány rovnicí (2.16) a (2.17):



alit *C-S-H gel* *portlandit*



belit *C-S-H gel* *portlandit*

Vznikající hydrosilikáty vápenaté jsou amorfní nebo nedokonale krystalické a označují se jako C-S-H gely [74].

2.5. Latentně hydraulické přísady a jejich vlastnosti

Hydraulické, neboli aktivní přísady se obecně označují křemičité nebo hlinito-křemičité látky, které jsou samy o sobě chemicky stabilní a nevykazují hydraulické vlastnosti. Za přítomnosti vody však v jemné disperzi reagují při běžných teplotách s hydroxidem vápenatým za tvorby nerozpustných sloučenin podobných těm, které vznikají při hydrataci Portlandského cementu [75].

Tyto vzniklé pojivové fáze typu C-S-H silikátů, C_4AH_{13} , C_2ASH_8 aj. jsou nositeli narůstající pevnosti.

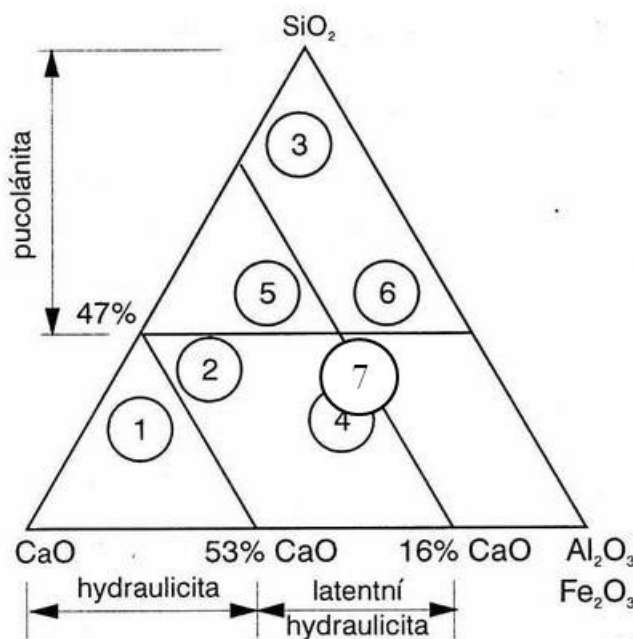
Lze rozeznat tyto přísady:

- » Přírozené – sopečné zplodiny (pucolán, tras, tuf, pemza apod.) a zeminy a horniny s aktivním oxidem křemičitým (například křemičité bentonity, spongility, křemelina aj.).

- » Přírozené, aktivovatelné tepelnou úpravou - například tepelně upravené jíly a jiné zeminy nebo horniny.
- » Umělé – například granulovaná vysokopecní struska, popílek, odpadní průmyslový jemný oxid křemičitý (mikrosilika) aj. [76].

Hlavními složkami pucolánů jsou aktivní oxid křemičitý (SiO_2) a oxid hlinitý (Al_2O_3). Podle normy ČSN EN 197-1 [71] musí být obsah aktivního SiO_2 nejméně 25 %. U pucolánových látek je důležitá pečlivá příprava, která v sobě zahrnuje výběr suroviny, homogenizaci a vhodné tepelné zpracování. Správný výběr teploty kalcinace je z hlediska pucolánové aktivity zásadní. Se zvyšující se teplotou kalcinace až k její optimální hodnotě reaktivita kalcinovaného produktu stoupá. Po překročení této teploty reaktivita i přes stále rostoucí teplotu klesá. Dehydroxylací dochází k porušení struktury minerálů a vznikají deformované krystalové mřížky.

Rozdělení materiálu na hydraulicky aktivní, latentně hydraulicky aktivní a materiály s pucolánovou aktivitou ve vztahu k obsahu CaO - SiO_2 - Al_2O_3 uvádí obrázek 2.19.



Obr. 2.19 Pozice hydraulických a pucolánových látek v ternárním diagramu CaO - SiO_2 - Al_2O_3 (Fe_2O_3), převzato a upraveno z [77].

Legenda k číslům indikujícím typická složení hydraulických a pucolánových látek:

1. portlandské cementy, 2. vysokopecní strusky, 3. křemičité úlety, 4. popílkys bohaté na CaO ,
5. popílkys bohaté na SiO_2 , 6. pucolánové popílkys, 7. metakaolín.

2.5.1. Latentně hydraulické materiály - pucolánová aktivita

Rozhodující vlastností, pro použití pucolánů do cementových malt, je pucolánová aktivita. Je to schopnost látek reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s Ca(OH)_2 , za vzniku vázaných hydratačních produktů s významnými pojivými vlastnostmi [78]. Tuto aktivitu lze stanovit pomocí různých metod, které dělíme na přímé a nepřímé.

Přímé metody jsou založeny na stanovení množství Ca(OH)_2 , spotřebovaného při pucolánové reakci, přičemž se využívá titračních metod, termogravimetrie či RTG difrakční analýzy. Nepřímé metody jsou založeny na studiu změny některé z fyzikálních vlastností, jako je pevnost zkušebních těles, elektrická či tepelná vodivost.

Metoda označovaná jako Chapelleho test [79] se řadí mezi přímé metody a je založena na schopnosti pucolánu absorbovat hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 . Jedná se o reakci za zvýšené teploty vlastního pucolánu s přesně definovaným množstvím Ca(OH)_2 po dobu 16 hodin. Výsledkem zkoušky je stanovení množství Ca(OH)_2 absorbovaného 1 g pucolánového materiálu [80].

2.5.2. Metakaolín

Dehydroxylací a dezorganizací kaolinitu vzniká reaktivní příměs s pucolánovými vlastnostmi tzv. metakaolín. Ten se řadí mezi umělé pucolány, které se vyrábí tepelnou úpravou plavených kaolínů a kaolinitických jíílů, jejichž významnou složkou je minerál kaolinit. Obvykle obsahuje 50 – 55 % SiO_2 a 40 – 45 % Al_2O_3 [81]. V malém množství můžou být přítomny také další oxidy Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO a MgO . V krystalickém stavu vykazují tyto minerály velmi nízkou pucolánovou aktivitu, ale jejich tepelnou úpravou a zborcením krystalové struktury lze tuto aktivitu zvýšit. V důsledku tohoto narušení vzniká ze stabilního jemně krystalického kaolinitu nestabilní amorfni metakaolinit. Tato úprava nezávisí pouze na přesně zvolené teplotě, době výpalu, způsobu chlazení, ale také na krystalické struktuře, velikosti částic a chemickém složení vstupní suroviny. Metakaolín je tak vhodná pucolánová příměs, kterou lze použít nejen jako částečnou náhradu, ale také jako přídavek k tradičním pojivům. Reaktivita metakaolínu je závislá především na velikosti částic, měrném povrchu, chemickém složení, krystalické (amorfni) struktuře [82].

2.6. Fotokatalyzátory jako příměsi stavebních materiálů

Stavební materiály jsou ideálními kandidáty pro aplikace fotokatalyticky aktivních materiálů pro čištění ovzduší. Ať již se jedná o venkovní povrchy staveb včetně jejich střech, u nichž je k aktivaci fotokatalytického efektu možné využít denního světla, tak například i stěn tunelů, ale i vnitřních stěn opatřených fotokatalyticky aktivním nátěrem. Dalšími aplikacemi jsou povrchy vozovek a protihlukové stěny.

Využití fotokatalyticky aktivního TiO_2 jako příměsi do cementů se začalo intenzivněji testovat v posledních přibližně dvaceti letech. Příkladem je využití fotokatalyticky aktivního TiO_2 v pojivech na bázi cementu patentované italskou firmou Italcementi SPA [83]. Přehled dosavadního stavu tohoto výzkumu pak sumarizují například tyto publikace zahraničních vědeckých týmů [84], [85] a [86]. Současně s výzkumem aplikací fotokatalyticky aktivních materiálů ve stavebnictví bylo nutné zavést metody testování fotodegradační účinnosti těchto materiálů, tyto aktivity vedly k návrhům celé řady těchto metod. Příkladem je norma ISO 22197-1:2007 pro testování fotokatalytické účinnosti povrchů stavebních materiálů s obsahem fotokatalyticky aktivních složek odbouráváním NO_x [87]. Původ této mezinárodně platné normy lze pak najít v italské normě [88]. Test pro hodnocení samočisticích schopností povrchů stavebních materiálů s obsahem fotokatalyticky aktivní složky pak upravuje norma [89].

Jak již bylo řečeno, nejčastěji používaný fotokatalyzátor v oblasti stavebních materiálů je oxid titaničitý. O vlastnostech oxidu titaničitého z pohledu fotokatalýzy bylo pojednáno v rámci kapitoly 2.1.2. Vysoká bělost TiO_2 jej předurčuje jako fotokatalyticky aktivní složku do bílých cementů, kdy může cementová směs obohacená TiO_2 představovat finální pohledovou vrstvu, přičemž takto byl například vybudován kostel „Dio Padre Misericordioso“ v Římě (**Obr. 2.20**) [90].

Fotokatalyticky aktivní složka může být součástí celé zatuhlé směsi, nebo může být nanesena ve formě fotoaktivní vrstvy. Obě metody mají své výhody i nevýhody. V případě zakomponování fotokatalyticky aktivní složky přímo do formulace chystané záměsi je tato fotoaktivní složka homogenně distribuovaná v celém objemu připraveného stavebního dílce a může působit komplexněji na výsledný produkt. Je známo, že využití nanočástic TiO_2 může zvýšit mechanické vlastnosti vyrobených stavebních dílců tím, že zaplňují póry, které vznikají v průběhu tuhnutí a tvrdnutí záměsí [91]. Zaplňování pórů rovněž potlačuje propustnost zatvrdlé směsi vůči kapalnému prostředí a tím se potlačuje koroze ocelových výztuží [92].

Fotokatalytické vlastnosti, které umožňují degradovat polutanty v ovzduší [93], nebo které zajišťují samočistící efekt [94] má pouze povrch stavebního dílce, na který může dopadat světlo. Z tohoto důvodu je snahou využít aplikaci fotokatalytického materiálu ve formě vrstev [95].



Obr. 2.20 Fotografie čelní části kostela „Dio Padre Misericordioso“ v Římě vyrobeného z cementu s přídavkem fotoaktivního TiO_2 , převzato z [90].

Kromě čistých fotokatalyticky aktivních materiálů (TiO_2 , ZnO) jsou snahy o aplikaci fotokatalyticky aktivních kompozitů. Fotokatalyticky aktivní kompozit má jednak fotokatalytické vlastnosti a zároveň další vlastnosti, které mohou pozitivně ovlivnit vlastnosti výsledného výrobku. Příkladem fotokatalyticky aktivního kompozitu může být materiál typu metakaolín/ TiO_2 [96] u něhož se projevuje kombinace latentně hydraulických a fotokatalyticky aktivních schopností.

Ověření vhodnosti využití fotokatalyticky aktivních kompozitů na bázi fotoaktivního TiO_2 v zatvrdlých cementových směsích je cílem této dizertační práce.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části byly připraveny fotokatalytické nanokompozity, které byly dále charakterizovány z hlediska jejich chemického složení, struktury a vlastností pomocí následujících metod: rentgenová prášková difrakční analýza (RTG), rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRFS), infračervená spektroskopie (IČ), skenovací elektronová mikroskopie (SEM), termogravimetrická analýza (TGA), dále bylo provedeno měření specifického povrchu (SP). Připravené vzorky byly také podrobeny měření fotodegradačních schopností vůči barvivu Acid Oranž 7 (AO7). Vybrané vzorky byly následně zamíchávány do cementových záměsí, z kterých byly připraveny zkušební tělesa pro stanovení objemové hmotnosti, pevnosti v tlaku, fotodegradačních schopností odbourat organické barvivo Rhodamin B a oxid dusnatý (NO). Postupy přípravy vzorků a jejich charakterizace pomocí laboratorních metod jsou popsány v následujících kapitolách

Pro vývoj kompozitů a jejich následné zamíchávání do stavebních hmot byly použity laboratorní přístroje dostupné na Centru nanotechnologií a Katedře tepelné techniky (VŠB-TUO). Stanovení fotokatalytického rozkladu NO bylo provedeno na pracovišti Institutu environmentálních technologií (VŠB-TUO).

3.1. Použité materiály

Kompozity byly připravovány v laboratořích přípravy nanomateriálů. Pro zakomponování fotokatalyticky aktivních nanočástic TiO_2 byly vybrány tyto nosné matrice: **křemen** (Dorfner GmbH & Co), dále značený jako *SI*, **bentonit** (Ankerpoort NV, Nizozemsko), dále značený jako *BE*, **vermikulit** (Letovice, Česká Republika), dále značený jako *VE* a **kaolinit** (Lasselsberger a.s) dále značený jako *KA*. Jednotlivé vstupní materiály byly síťováním upraveny na zrnitostní frakci pod 0,040 mm. Jako prekurzor TiO_2 byl použit tytanilsulfát (TiOSO_4) (Precheza a.s, Přerov).

Příprava cementových směsí probíhala v laboratořích Katedry tepelné techniky. Základem připravovaných záměsí byl cement CEM I 52,5 N. Jako záměsová voda byla použita destilovaná voda o teplotě 20°C.

3.2. Příprava kompozitu matrice/TiO₂

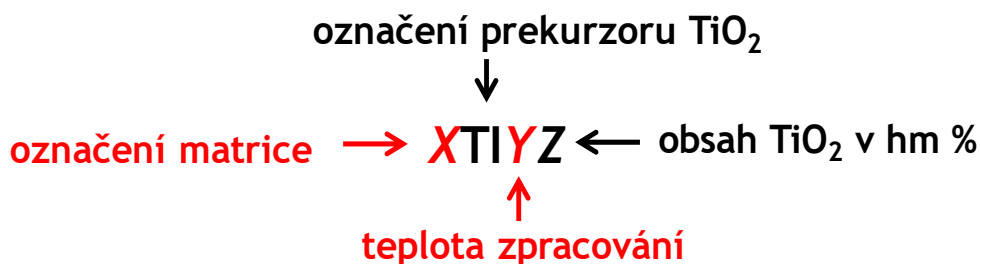
Před přípravou kompozitu matrice/TiO₂ byly síťováním na zařízení pro síťovou analýzu Retsch VE 1000 připraveny frakce pod 0,04 mm následujících vstupních materiálů: křemen (SI), bentonit (BE), vermikulit (VE) a kaolinit (KA).

K přípravě všech kompozitů, obecně označených matrice/TiO₂, byl jako první použit optimalizovaný postup přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂ [97], který byl v uvedené práci důkladně studován. Při tomto postupu byl v prvním kroku vzorek jílu smísen s titanyl sulfátem. Vzniklá suspenze byla následně zahřívána při 100 °C po dobu 15 minut za stálého míchání s využitím magnetické míchačky. Následně byla provedena 90 minutová hydrolyza destilovanou vodou. Po uplynutí této doby se suspenze ochladila a byla doplněna destilovanou vodou na původní hmotnost. Pak následovala filtrace suspenze, sušení filtračního koláče při 105 °C po dobu 2 hodin. Vysušený filtrační koláč byl následně rozetřen v achátové misce a takto upravený dále žhán při 600 °C po dobu 1 hodiny.

Protože získané výsledky obsahu TiO₂ a také fotoaktivity kompozitů na maticích bentonit, ale především na matici křemenu byly v porovnání s výsledky na matici kaolinitu mnohem nižší, byl postup termální hydrolyzy suspenze upraven.

Všechny výše uvedené nosné matrice byly před použitím vysušeny cca 1 hodinu při 105°C. Dále byly připraveny suspenze jednotlivých maticí s titanyl sulfátem (TiOSO₄). Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah TiO₂ v připravovaných kompozitech představoval 20 a 50 hmotnostních procent. Připravené suspenze byly 24 hodin protřepávány na horizontální třepačce s kruhovým pohybem. Po této časové periodě byly suspenze zahřívány 2 hodiny při 100 °C a následně hydrolyzovány destilovanou vodou po dobu 90 minut. Po ochlazení byly suspenze doplněny destilovanou vodou na původní hmotnost a byly zfiltrvány. Vzorky byly promývány do dosažení vodivosti filtrátu cca 4 mS/cm. Dále vzorky byly vysušeny při teplotě 105 °C a kalcinovány při 400, 600 a 700 °C po dobu 1 hodiny.

Připravené kompozity byly vždy označovány způsobem uvedeným na **Obr.3.1**. Názvy všech syntetizovaných kompozitů jsou uvedeny v **Tab. 4.2**.



Obr. 3.1 *Způsob označování připravených kompozitů.*

3.3. Příprava cementových past

Zkušební tělesa pro stanovení technologických parametrů a fotodegradační schopnosti byly připraveny podle modifikovaného postupu stanoveného normou ČSN EN 196 [98]. (Pozn. Modifikace postupu přípravy vzorků spočívá v úpravě tvaru připravovaných vzorků.) Jednotlivé složky směsí byly vysušeny, naváženy podle receptur uvedených v tabulce 4.8 a ručně homogenizovány. Připravené záměsi byly ihned zaformovány do forem o rozměrech 20 x 20 x 20 mm (pro stanovení zkoušení samočisticích vlastností) a 50 x 100 x 10 x mm (pro stanovení fotodegradační schopnosti odbourat organické barvivo Rhodamin B a NO) a následně zhutněny na zhutňovacím stolku. Naplněné formy byly umístěny ve vlhkém prostředí s relativní vlhkostí vzduchu nejméně 90 % a v tomto prostředí byly ponechány 24 hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky odformovány, potřebný počet vzorků se oddělilo pro stanovení pevnosti v tlaku po 1 dni a zbylé vzorky se opět uložily do vlhkého prostředí optimálního pro zrání na dobu požadovaných 28 dní.

3.4. Přístrojové vybavení a použité analytické a diagnostické metody

3.4.1. Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRFS)

Chemické složení vstupních surovin a připravených kompozitů bylo stanoveno pomocí energodisperzního polarizačního spektrofotometru SPECTRO XEPOS. Tento spektrofotometr využívá polovodičový SD detektor (Silicon Drift Detector). Vzorky byly měřeny ve formě tablet (tzv. pelet) o průměru 32 mm. 4 g vzorku byly smíchány s 0,9 g mikrokrytalického vosku, důkladně homogenizovány v třecí misce a slisovány pomocí laboratorního hydraulického lisu. K řízení funkcí spektrofotometru a vyhodnocení dat byl použit software SW X-LAB Pro.

3.4.2. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita pro studium fázového složení vzorků. Měření vzorků bylo prováděno na přístroji Bruker D8 Advance, který je vybaven pozičně citlivým detektorem VANTEC. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF 2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data).

3.4.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

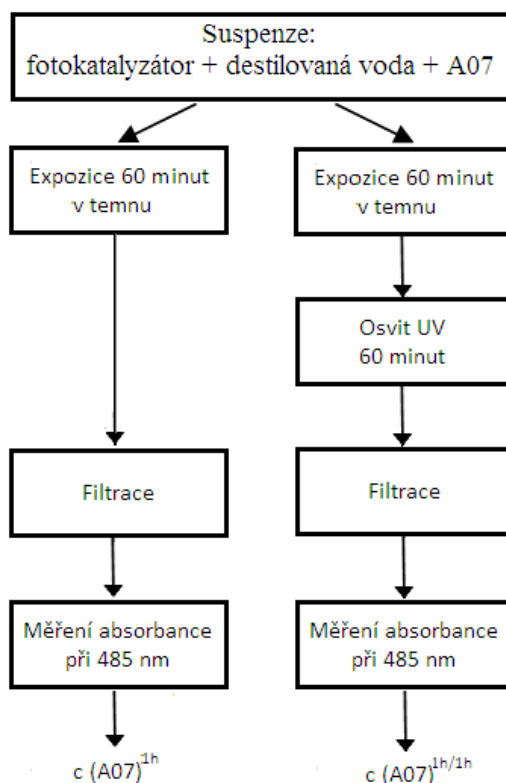
Pro vizuální analýzu povrchu a ke studiu morfologie částic byl použit skenovací elektronový mikroskop Philips XL 30 s rentgenovým spektrofotometrem EDX. SEM snímky byly získány za použití detektoru sekundárních elektronů.

3.4.4. Specifický povrch (SP)

Specifický povrch (SP) nosných matric a připravených nanokompozitů matrice/ TiO_2 byl měřen přístrojem Sorptomatic 1990 pomocí dusíku jako adsorbovaného plynu. SP byl vypočten za pomoci softwaru podle BET adsorpční izotermy při teplotě 77,3 K a při hodnotách relativního tlaku $p/p_0 \leq 0,3$ [99].

3.4.5. Fotodegradace (FA)

Rozklad organických barviv, např. Acid Oranž 7 (AO7), Methylenová Modř (MB), Rhodamin B (RhB) apod. se často používá pro měření fotoaktivity [97]. Pro posouzení fotokatalytické aktivity syntetizovaných fotokatalyzátorů bylo v této práci použito barvivo AO7 o koncentraci $6,259 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Použitá metoda je založena na spektrofotometrickém sledování úbytku barviva po jednohodinovém osvitu UV lampou emitující záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě osvětlení 2 mW/cm^2 . Úbytek barviva byl sledován pomocí spektrofotometru CINTRA 303. Schéma postupu metody stanovení fotokatalytické aktivity připravených fotokatalyzátorů je uvedeno na **Obr. 3.2**.



Obr. 3.2 Postup metody stanovení fotokatalytické aktivity připravených fotokatalyzátorů.

3.4.6. Stanovení objemové hmotnosti

Objemová hmotnost (ρ_V) [100] je hmotnost objemové jednotky materiálu včetně dutin a pórů. Lze ji určit dvěma způsoby. První způsob se používá, pokud se jedná o vzorky s pravidelným tvarem. U tohoto způsobu se provádí délkové měření s vážením vzorku. Druhý způsob, tzv. hydrostatické vážení, je založený na principu Archimédova zákona a používá se u ostatních vzorků, tj. vzorků s nepravidelným tvarem.

Jelikož se v této práci pracovalo se vzorky pravidelných tvarů, byl vybrán pro určení objemové hmotnosti způsob měření délek a vážení vzorků. Stanovení objemové hmotnosti se provádělo vždy před měřením pevností v tlaku. U vzorků vyrobených pro tuto práci se objemová hmotnost stanovovala po 1 a 28 dnech hydratace ve vlhkém prostředí. Objemovou hmotnost lze vypočítat podle následujícího vztahu [100]:

$$\rho_V = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

ρ_V ... objemová hmotnost, [kg·m⁻³]

m ... hmotnost vzorku, [kg]

V ... objem vzorku, [m³]

3.4.7. Stanovení pevnosti v tlaku - vývoj pevnosti

Pevnost [101] je obecně schopnost materiálu vzdorovat silovým účinkům zatížení. Je závislá především na hodnotě pórovitosti, velikosti pórů a také na jejich rozdělení. Dále závisí na vlhkosti, směru působení síly, na tvaru a velikosti zkušebních těles [102].

Stanovení pevnosti v tlaku popisuje pro materiály na bázi cementu norma ČSN EN 196-1: Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti [98]. Dle této normy bylo provedeno stanovení pevností v tlaku na vzorcích ve stáří 1 a 28 dnů.

Metoda určuje stanovení pevnosti v tlaku (pevnosti v tahu za ohybu) na zkušebních tělesech tvaru trámečku o rozměrech 40 x 40 x 160 mm (**Obr. 3.3**). Zkušební tělesa se zhotovují ze záměsi plastické malty, která obsahuje 1 hmotnostní díl cementu, 3 hmotností díly normalizovaného písku a 0,5 dílu vody. Plastická malta připravená ve zmíněném poměru má vodní součinitel (w) voda/cement 0,50. Zkušební tělesa se ve formách ukládají na 24 hodin do vlhkého prostředí a po vyjmutí z forem se ukládají ve vodě do doby zkoušení pevnosti. Po vyjmutí zkušebních těles z vody se zlomí pomocí vhodných přípravků, nebo se zlomí při stanovení pevnosti v tahu za ohybu. Každá získaná polovina trámečku se následně zkouší na pevnost v tlaku [98].



Obr. 3.3 Forma pro výrobu normovaných zkušebních trámečků.

V průběhu výzkumu a vývoje nových směsí se často z důvodu úspory materiálu provádí redukce velikosti zkušebních těles [103]. Měřenými vzorky byly cementové pasty. S ohledem na úsporu materiálu bylo provedeno zmenšení rozměrů zkušebních těles na 20 x 20 x 20 mm (**Obr. 3.4**). U všech materiálů byl dodržen referenční postup, podmínky uložení a samotné měření pevnosti.



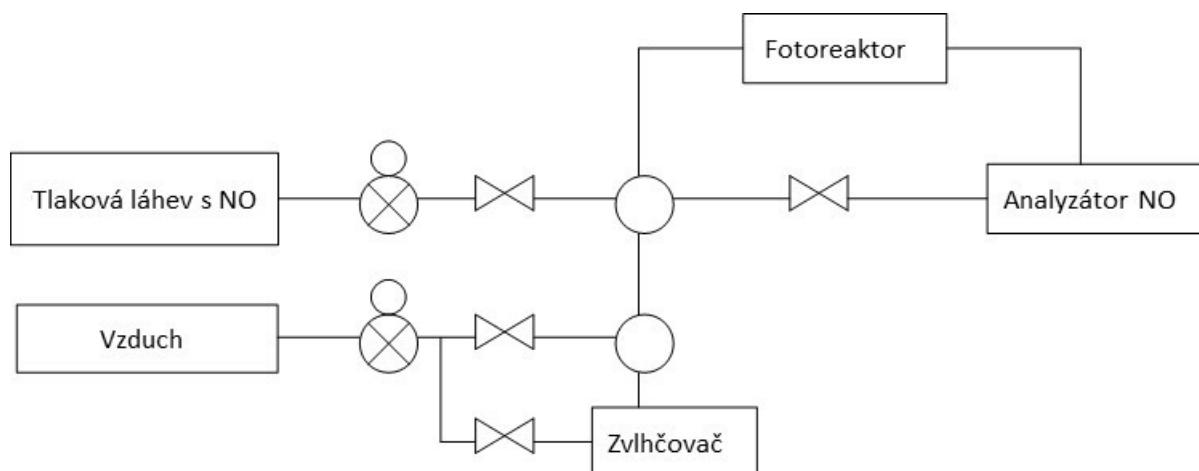
Obr. 3.4 Forma pro výrobu zkušebních trámeček umístěná na vibračním stolku.

3.4.8. Zkoušení „samočisticích“ vlastností

Studium schopnosti rozkladu organického barviva Rhodamin B bylo provedeno podle Italské normy UNI 11259:2007 [89]. Vzhledem k našim potřebám byly pozměněny rozměry vzorků. Fotokatalytické vlastnosti se sledovali na laboratorních vzorcích cementových past s přídavkem fotoaktivních aditiv. Roztok barviva o koncentraci $6,259 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl nanesen na pohledovou stranu vzorku pomocí štětce, vzorek byl vysušen a exponován po dobu 26 hodin pod UV světlem o intenzitě ozáření 25 mW/cm^2 . Postup rozkladu barviva byl fotograficky dokumentován po 0, 4 a 26 hodinách ozařování vzorku. Vzorky byly srovnány se standardem bez přídavku fotoaktivních nanokompozitů a také se vzorky, které nebyly vystaveny UV záření.

3.4.9. Stanovení fotokatalytického rozkladu NO

Testování fotokatalytické účinnosti připravených vzorků vůči NO byla testována v souladu s normou ISO 22197-1:2007 [87]. Schéma experimentálního zařízení je znázorněno na **Obr. 3.5**. Fotografie vlastního fotoreaktoru je uvedena na **Obr. 3.6**.



Obr. 3.5 Schéma experimentální aparatury.



Obr. 3.6 Detail fotoreaktoru pro testy s odbouráváním NO.

Při tomto testu je míchána směs NO se vzduchem tak, aby výsledná koncentrace NO byla 1.2 ppm. K tomuto účelu slouží hmotnostní průtokoměry. Koncentrace NO byla registrována průběžně pomocí chemiluminiscenčního analyzátoru ECOTECH EC 9841. Průtok plynu přes reaktor byl zvolen 3 l/min. K osvitu vzorků byla použita lampa Osram Eversun L40W / 79, která emituje záření v UV oblasti, maximum emitovaného záření je při 365 nm. Vzdálenost lampy od povrchu vzorku byla volena tak, aby výsledná intenzita záření dosahovala 10 W/m^2 , pro kontrolu intenzity osvitu byl použit přístroj UVX-36. Relativní vlhkost byla udržována na hodnotě 50 % pomocí zvlhčovače. Uvedené experimentální zařízení bylo původně pořízeno na Centru nanotechnologií. V současnosti je provozováno na pracovišti IET, odkud jsou zároveň k dispozici získané výsledky, prezentované v kapitole 4.7.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Stanovení vlastností vstupních surovin

Chemické složení vstupních surovin, respektive substrátů pro přípravu fotokatalyticky aktivních kompozitů (křemen – SI, kaolin - KA, vermikulit - VE a bentonit - BE, bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRFS). Dále bylo u těchto materiálů provedeno stanovení specifického povrchu pomocí fyzisorpce dusíku, stanovení ztráty sušením a žiháním. Získané výsledky jsou uvedeny v **Tab. 4.1**. Použité metody jsou popsány v kapitole 3.4.1 a 3.4.4.

Tab. 4.1 Chemické složení vstupních surovin (hm. %), ztráta sušení (ZS v %), ztráta žihání (ZŽ v %), specifický povrch (SP v m²/g).

Oxidy	Matrice			
	SI	KA	VE	BE
Na ₂ O	-	-	1,90	2,68
MgO	-	-	24,22	3,11
Al ₂ O ₃	1,41	32,40	12,09	18,43
SiO ₂	97,10	52,10	33,73	54,89
SO ₃	0,05	<0,0005	0,02	0,31
K ₂ O	0,14	1,45	0,03	0,59
TiO ₂	0,04	1,15	0,24	0,14
Fe ₂ O ₃	0,03	0,64	6,52	3,63
ZS 105°C	0,02	0,15	8,60	7,01
ZŽ 1000°C	0,19	11,11	19,94	12,92
SP	< 1,00	9,5	16,7	47,3

Vzorek SiO₂ představuje poměrně čistý křemen, což se projevuje vysokým obsahem SiO₂ (více než 97 %) a nízkou ztrátou žihání. U vzorku KA je z pohledu chemického složení majoritní složkou opět SiO₂ následované Al₂O₃, jejichž přítomnost je charakteristická pro vzorky kaolinu. Dále se u vzorku KA vyskytuje zvýšený obsah K₂O a TiO₂ značící přítomnost příměsí, ztráta žiháním stanovená při 1000 °C činí okolo 11 hm.% což je typická hodnota pro kaoliny, které kromě hlavního minerálu kaolinitu dále obsahují jako doprovodné fáze křemen a minerály ze skupiny slíd. U vzorku VE je z pohledu chemického složení majoritní složkou rovněž SiO₂ následovaná MgO a Al₂O₃, tyto složky jsou charakteristické pro hořečnaté vermikulity. Vzorek VE dále obsahuje vyšší množství železa a sodíku. Vysoká ztráta žihání při 1000 °C indikuje vysoký obsah vody vázané v mezivrstvě a signalizuje

vysoký obsah minerálu vermikulitu. Vzorek BE obsahuje vysoké množství křemíku následované hliníkem, železem, hořčíkem a sodíkem. Ztráta žiháním dosahuje hodnoty okolo 13 % a společně s obsahy hlavních prvků (Si a Al) indikuje přítomnost hlavního minerálu montmorilonitu, který je typickým minerálem v bentonitech.

Podle klesající hodnoty specifického povrchu lze studované vzorky seřadit následovně: $BE > VE > KA > SiO_2$.

Všechny uvedené vzorky byly následně použity pro přípravu fotokatalyticky aktivních kompozitů s TiO_2 .

4.2. Příprava a charakterizace kompozitů typu matrice/ TiO_2

Všechny jílové materiály byly před přípravou kompozitů sušeny 2 hodiny při 105 °C. Pro přípravu fotokatalyticky aktivních kompozitů byl jako první použit postup přípravy publikovaný v článku od Mamulové Kutlákové a kol. [97] v rámci této dizertační práce modifikovaný s cílem dosažení vyšší fotodegradační účinnosti pro vzorky SiO_2/TiO_2 a bentonit/ TiO_2 . Tímto postupem byly připraveny 2 série vzorků lišících se teoretickým obsahem TiO_2 - 20 resp. 50 hm. % TiO_2 .

Seznam připravených kompozitů podle tohoto postupu a jejich chemické složení je pro kompozity s teoretickým obsahem TiO_2 20 a 50 hm. % uveden v **Tab. 4.2**. U připravených vzorků byla rovněž stanovena ztráta žiháním při 1000 °C. Z naměřených obsahů TiO_2 uvedených v tabulce **4.2** je zřejmé, že nejlépe došlo k ukotvení částic TiO_2 na kaolinitické matici, a to jak pro kompozit s 20, tak i 50 hm. % TiO_2 , nejnižší obsah TiO_2 vykazoval kompozit u něhož byl použit jako matrice křemen. Tabulka **4.2** rovněž ukazuje významný nárůst ztráty žiháním a obsahu síry pro vzorky s teoretickým obsahem 50 hm.% TiO_2 . Ostatní prvky (vyjádřené jako oxidy) pak vykazují proporcionalní pokles obsahu v důsledku nárůstu obsahu TiO_2 , s obsahem TiO_2 souvisí nárůst obsahu síry.

Hodnoty ztráty žiháním stanovené pro kompozity (**Tab. 4.2**) jsou vyšší v porovnání s hodnotami stanovenými pro čisté matrice (**Tab. 4.1**). Tato skutečnost naznačuje přítomnost teplem desorbovatelných či rozložitelných fází v kompozitech. K teplem desorbovatelným sloučeninám patří povrchově adsorbovaná voda, k teplem rozložitelným fázím pak patří sloučenina $TiO(OH)_2$, která vzniká při hydrolýze $TiOSO_4$ a následnou kalcinací se převádí na požadovanou formu TiO_2 .

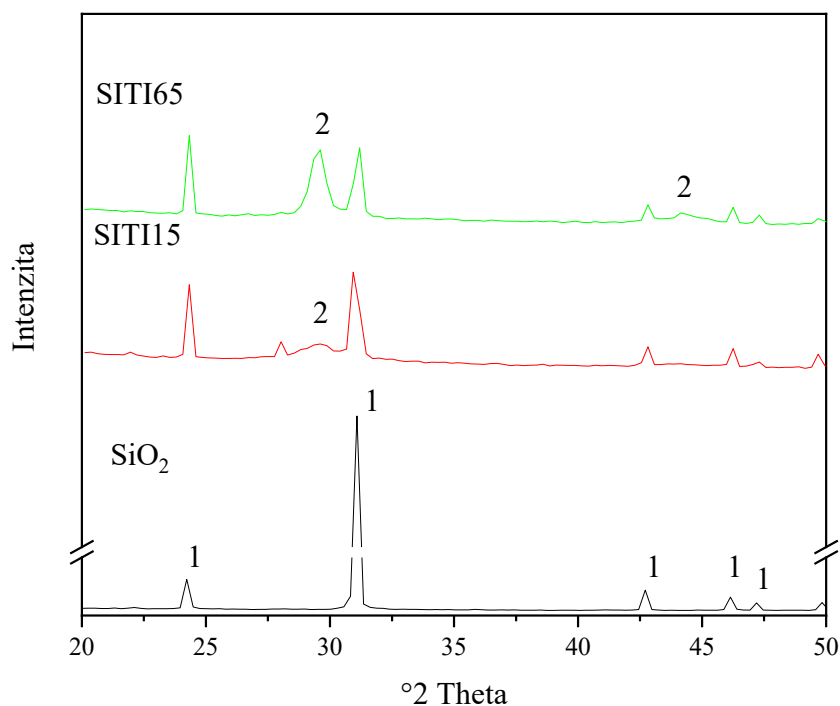
Tabulka **4.2** rovněž udává stanovené hodnoty specifického povrchu (SP). U všech kompozitů, vyjma kompozitů připravených s využitím bentonitu jako matrice, došlo k nárůstu

hodnoty SP s obsahem TiO₂. V případě vzorku SITI došlo k téměř dvojnásobnému nárůstu, v případě kompozitů VETI došlo dokonce k trojnásobnému nárůstu hodnoty SP (**Tab. 4.2**).

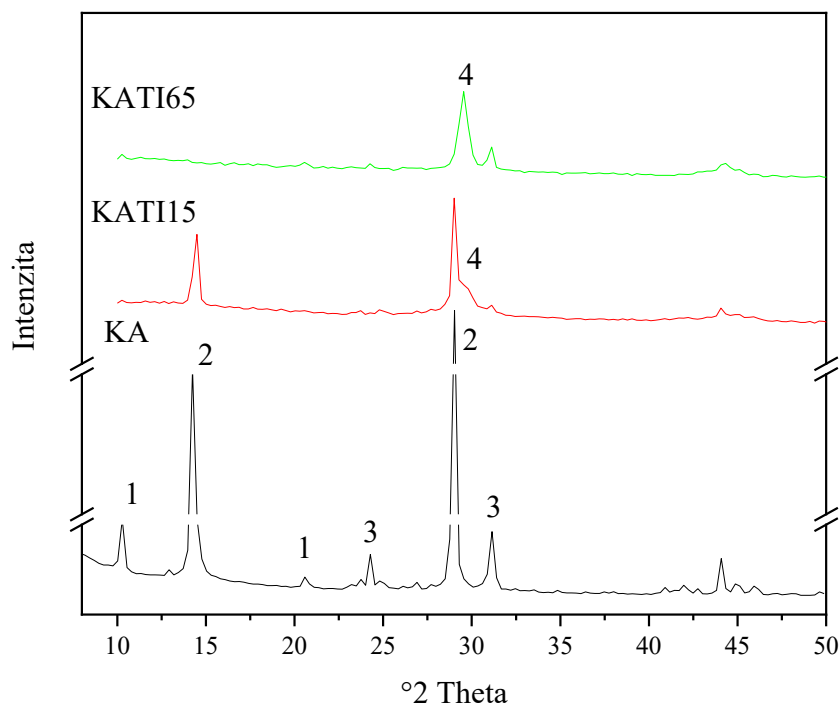
Tab. 4.2 Chemické složení sušených kompozitů (hm. %) s teoretickým obsahem 20 a 50 hm. % TiO₂, ztráta žháním (ZŽ %), specifický povrch (SP).

Oxidy	Kompozit							
	SITI12	SITI15	KATI12	KATI15	VETI12	VETI15	BETI12	BETI15
Na ₂ O	0,26	<0,02	<0,02	<0,02	0,86	<0,02	0,93	0,55
MgO	0,93	<0,02	<0,02	<0,02	10,99	0,16	2,23	1,25
Al ₂ O ₃	1,16	0,86	21,8	12,05	7,22	0,25	13,95	8,71
SiO ₂	72,55	50,60	37,4	20,85	40,35	20,42	46,29	27,24
SO ₃	4,32	6,11	1,56	3,83	3,88	7,33	3,68	7,40
K ₂ O	0,17	0,09	1,07	0,57	0,02	0,01	0,35	0,21
TiO ₂	14,21	32,10	19,81	49,85	13,66	50,14	18,28	35,05
Fe ₂ O ₃	0,03	0,02	0,532	0,22	4,91	1,38	2,30	1,32
ZŽ 1000°C	5,30	11,37	12,5	16,76	17,00	19,12	10,70	17,44
SP	38	61	24	35	108	312	70	62

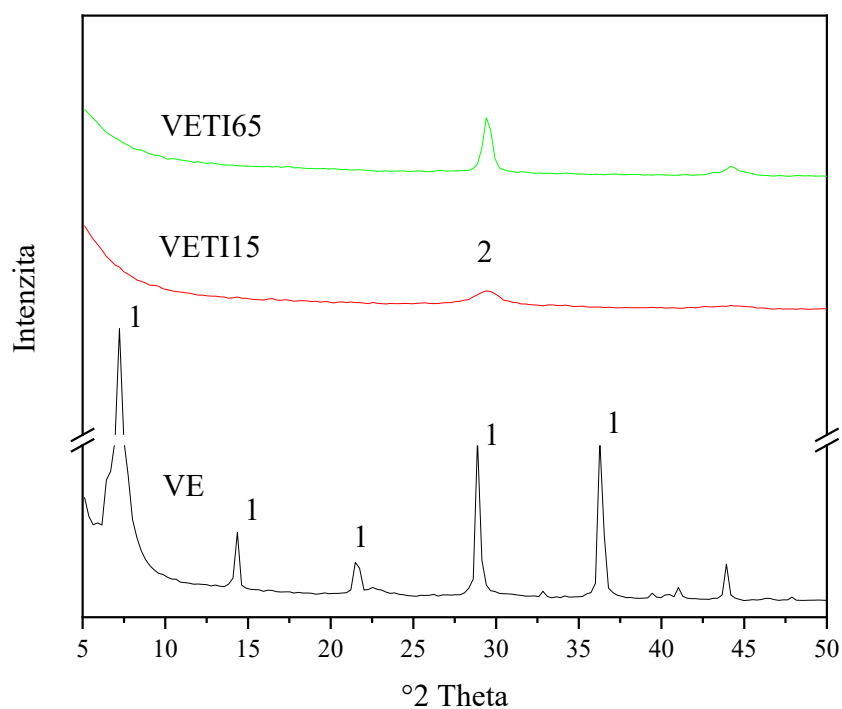
Na **Obr. 4.1 – Obr. 4.4** jsou pro ilustraci znázorněny práškové difrakční záznamy použitých matic a syntetizovaných sušených a kalcinovaných kompozitů s teoretickým obsahem TiO_2 50 hm.%.



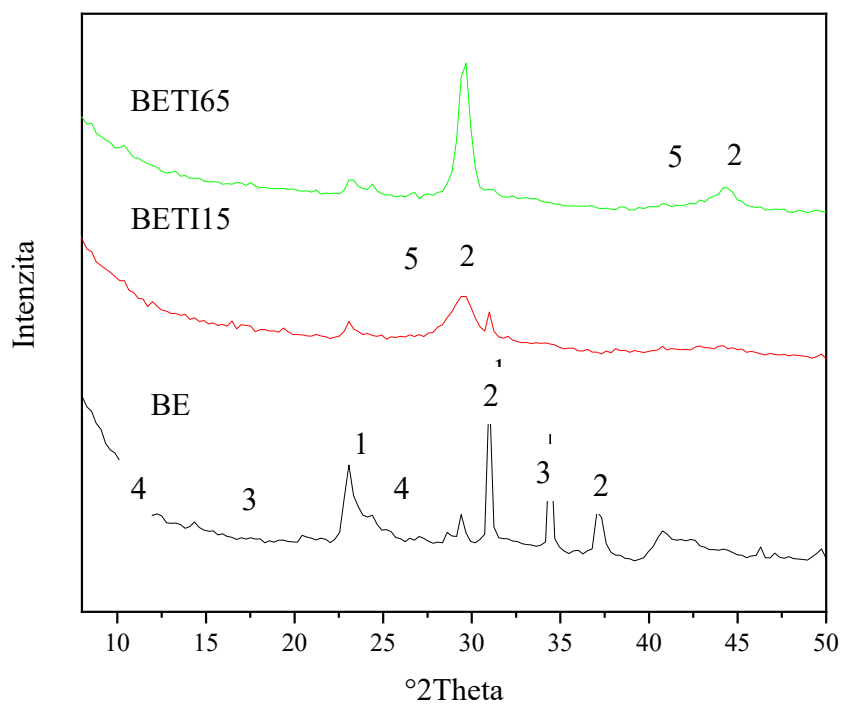
Obr. 4.1 RTG difrakční záznamy výchozího křemene (SI) a kompozitů SIT115 a SIT165 (1 ... křemen a 2 ... anatas).



Obr. 4.2 RTG difrakční záznamy výchozího kaolinitu (KA) a kompozitů KATI15 a KATI65 (1 ... slída, 2 ... kaolinit, 3 ... křemen a 4 ... anatas).



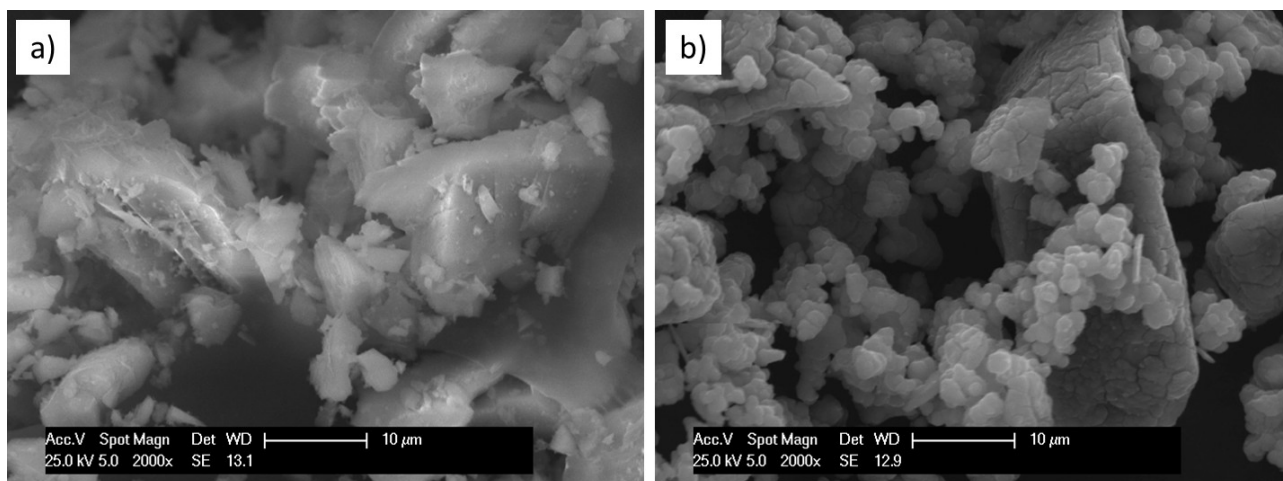
Obr. 4.3 RTG difrakční záznamy výchozího vermikulitu (VE) a kompozitů VETI15 a VETI65 (1 ... vermikulit a 2 ... anatas).



Obr. 4.4 RTG difrakční záznamy výchozího bentonitu (BE) a kompozitů BETI15 a BETI65 (1 ... křemen, 2 ... kalcit, 3 ... illit, 4 ... kaolinit, 5 ... anatas).

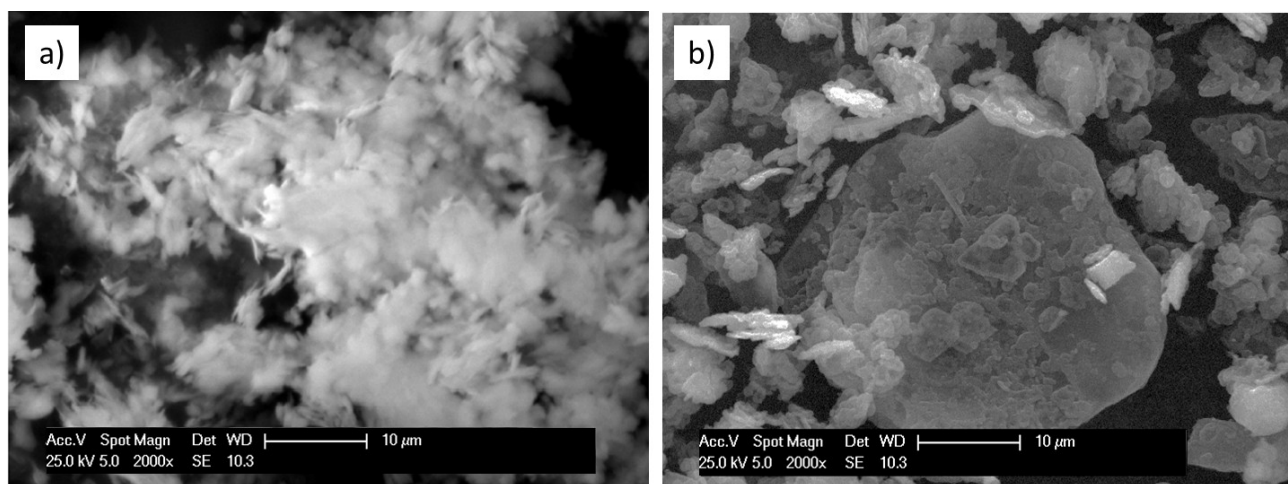
Uvedené difrakční záznamy demonstrují skutečnost, že sušené kompozity obsahují TiO_2 ve formě anatasu a poměrně široký (1 0 1) difrakční pík indikuje jeho nízkou krystalinitu. Kalcinací kompozitů při 600 °C došlo k růstu velikosti krystalitů což naznačuje zúžení (1 0 1) difrakčního píku anatasu. V případě kompozitů připravených s matricí SI je patrné snížení intenzit difrakčních linií patřících křemeni v důsledku poměrného snížení jeho obsahu v důsledku syntézy TiO_2 . Obdobná situace nastala i v případě kompozitů připravených z matrice KA, kdy intenzita difrakčních linií patřící kaolinitu je opět snížena, nicméně v tomto případě se již nejedná pouze o proporcionální snížení intenzity v důsledku vzniku TiO_2 . V případě kompozitu KATI15 je stále zřetelná (0 0 1) bazální difrakční linie patřící kaolinitu, nicméně výrazné snížení její intenzity naznačuje účinek koncentrované kyseliny sírové, která je přítomná v titanyl sulfátu, na dehydroxylaci kaolinitové struktury. Kalcinace kompozitu KATI15 při 600 °C pak vedla k úplné dehydroxylaci kaolinitu a jeho transformaci na metakaolinit. Efekt účinku koncentrované kyseliny sírové na dehydroxylaci vermikulitu je patrný z obrázku 4.3. Na RTG difrakčním záznamu vzorku VE (původní vermikulit) jsou dobře patrné poměrně intenzivní difrakční linie vermikulitu. U sušeného kompozitu VETI15 již tyto difrakční linie zcela chybí, lze se tedy domnívat, že vlivem působení koncentrované kyseliny sírové došlo k nejen dehydroxylaci vermikulitu, ale k úplné destrukci jeho struktury. Na difrakčním záznamu vzorku VETI15 je patrný pouze poměrně široký difrakční pík patřící (1 0 1) difrakční linii anatasu. Kalcinace tohoto kompozitu pak vedla k růstu krystalitů anatasu což deklarují identifikované píky na difrakčním záznamu vzorku VETI65. V případě vzorku BE a jeho kompozitů je přítomnost montmorilonitu obtížně deklarovatelná, přítomné difrakční linie lze přiřadit křemeni, kalcitu, kaolinitu a illitu. Na RTG difrakčním záznamu sušeného kompozitu BETI15 (**Obr. 4.4**) lze zřetelně identifikovat nejintenzivnější difrakční linie (1 0 1) anatasu a také difrakční linie patřící křemeni. Tak, jako v případě ostatních kompozitů, kalcinace BETI15 na 600°C vedla k růstu krystalitů anatasu což se opět projevilo zúžením difrakční linie anatasu doprovázené růstem její intenzity.

Morfologie částic připravených kompozitů byla dokumentována pomocí skenovací elektronové mikroskopie a získané obrázky jsou uvedeny na **Obr. 4.5 – 4.8**.



Obr. 4.5 *Morfologie částic vzorků SI a SITI65.*

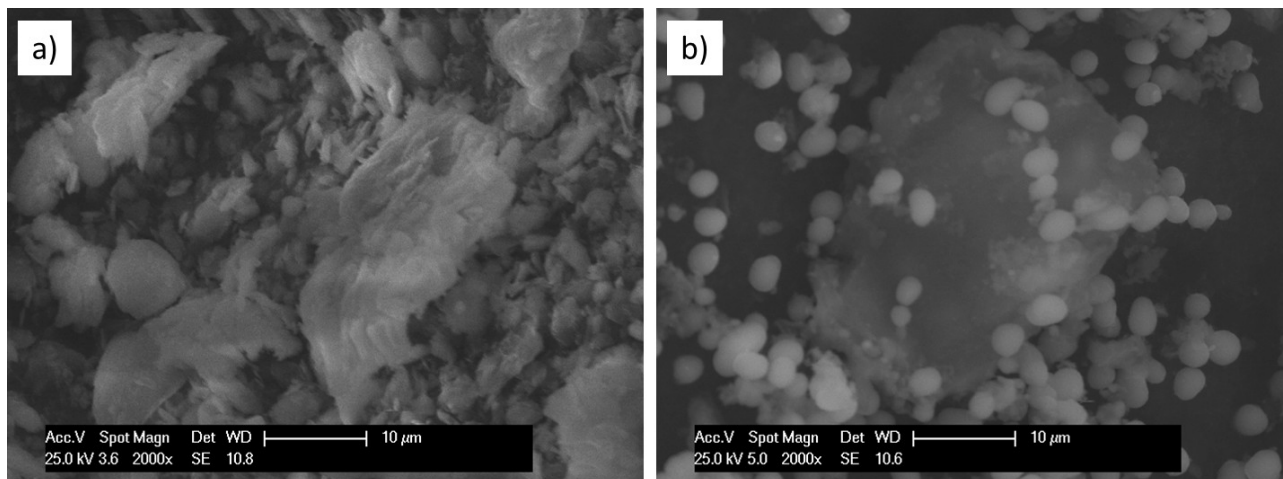
Vzorek původního nosiče SI představuje heterogenní směs částic zahrnující částice o velikosti v řádech desítek mikrometrů, vyskytují se i jemné částice o velikosti v jednotkách mikrometrů, ale z **Obr. 4.5a** je patrná přítomnost i submikronových částic. Morfologie částic kompozitu SITI65 (**Obr. 4.5b**) je pak evidentně odlišná od morfologie částic původního nosiče SI. V případě vzorku SITI65 se jedná opět z pohledu velikosti částic o heterogenní směs, nicméně je zřetelně patrné, že tyto částice jsou obaleny vyprecipitovaným TiO_2 , který tvoří hladkou vrstvu a zaobaluje jinak poměrně ostré hrany původních částic SiO_2 . V případě větších částic nosiče SI je vznikající vrstva TiO_2 popraskaná.



Obr. 4.6 *Morfologie částic vzorků KA a KATI65.*

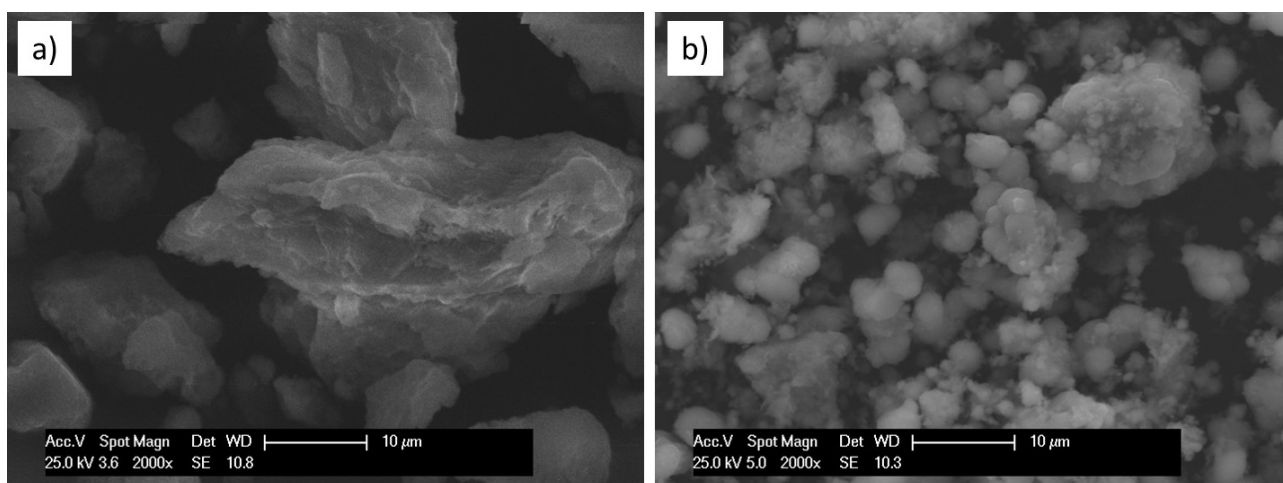
Obrázek SEM pořízený pro vzorek KA (**Obr. 4.6a**) indikuje velmi jemnozrnnou strukturu tohoto kaolinu, nicméně se vyskytují i větší částice, které jsou těmito jemnými částicemi

obaleny. Obrázek částic kompozitu KATI65 (**Obr. 4.6b**) ukazuje, že částice TiO_2 se deponují na hranách částic KA. Umístění částic TiO_2 na vlastní vrstvě KA není možné potvrdit ani vyvrátit v důsledku limitu dosahovaného zvětšení použitého mikroskopu.



Obr. 4.7 Morfologie částic vzorků VE a VETI65.

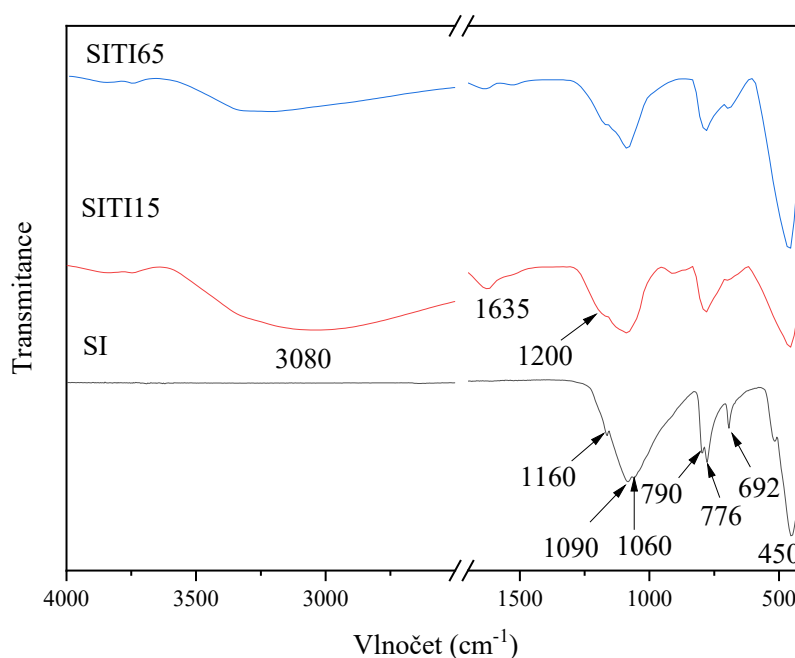
Morfologie částic vzorku VE (**Obr. 4.7a**) představuje poměrně heterogenní zastoupení částic z pohledu jejich velikosti. Vyskytují se zde izolované částice s velikostí jednotek mikrometrů, ale i větší částice v řádu desítek mikrometrů. V případě kompozitu VETI65 dokumentuje **Obr. 4.7b** přítomnost kulovitých částic o poměrně uniformní velikosti v jednotkách mikrometrů. Na povrchu větší částice jsou pak zřetelné ostrůvky deponovaných částic TiO_2 . Avšak ani v tomto případě nelze jednoznačně potvrdit ani vyvrátit, zdali jsou částice TiO_2 rovněž deponovány homogenně po celé ploše větších částic VE.



Obr. 4.8 Morfologie částic vzorků BE a BETI65.

Obrázek částic vzorku BE (**Obr. 4.8a**) dokazuje přítomnost částic nerovnoměrného tvaru o velikosti v desítkách mikrometrů. Navzdory přítomnosti poměrně velkých částic byl u tohoto vzorku naměřen nejvyšší specifický povrch (**Tab. 4.1**) což pravděpodobně souvisí se skutečností, že povrch těchto částic je zvrásněný a vykazuje vrstevnatý charakter (**Obr. 4.8a**). V případě kompozitu BETI65 (**Obr. 4.8b**) je, stejně jako v případě kompozitu VETI65, typická přítomnost částic kulovitěho charakteru o velikosti v jednotkách mikrometrů. Z **Obr. 4.8b** je také patrná přítomnost větších částic či poměrně kompaktních shluků menších částic u kterých je patrná depozice TiO_2 na jejich povrchu.

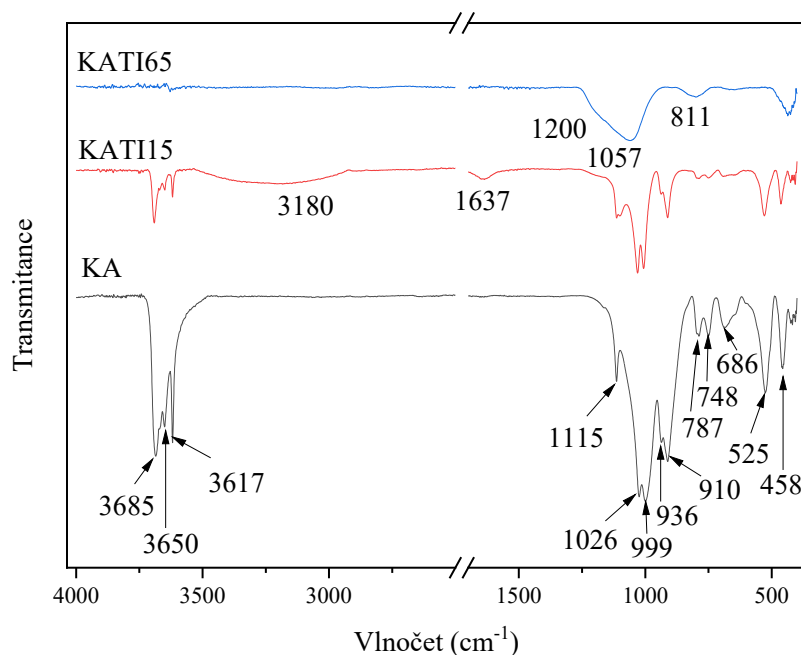
Infračervená spektra registrovaná pro výchozí a připravené kompozity s teoretickým obsahem 50 hm.% TiO_2 jsou uvedeny na: i) **Obr. 4.9** pro kompozity s maticí SI, ii) **Obr. 4.10** pro kompozity s maticí KA, iii) **Obr. 4.11** pro kompozity s maticí VE a iv) **Obr. 4.12** pro kompozity s maticí BE.



Obr. 4.9 IČ spektra vzorků SI, SITI15 a SITI65.

Infračervené spektrum matrice SI (**Obr. 4.9**) obsahuje pásy charakteristické pro SiO_2 zahrnující pás s maximem při 1160 pro asymetrické valenční vibrace Si-O-Si, dále pásy při 1080 a 1060 cm^{-1} charakteristické pro symetrické valenční vibrace Si-O-Si skupin. Píky s maximem při 450 a 790 cm^{-1} jsou přítomny v důsledku symetrických valenčních vibrací Si-O-Si. Pás s maximem při 692 cm^{-1} patří symetrickým deformačním vibracím Si-O-Si. IČ

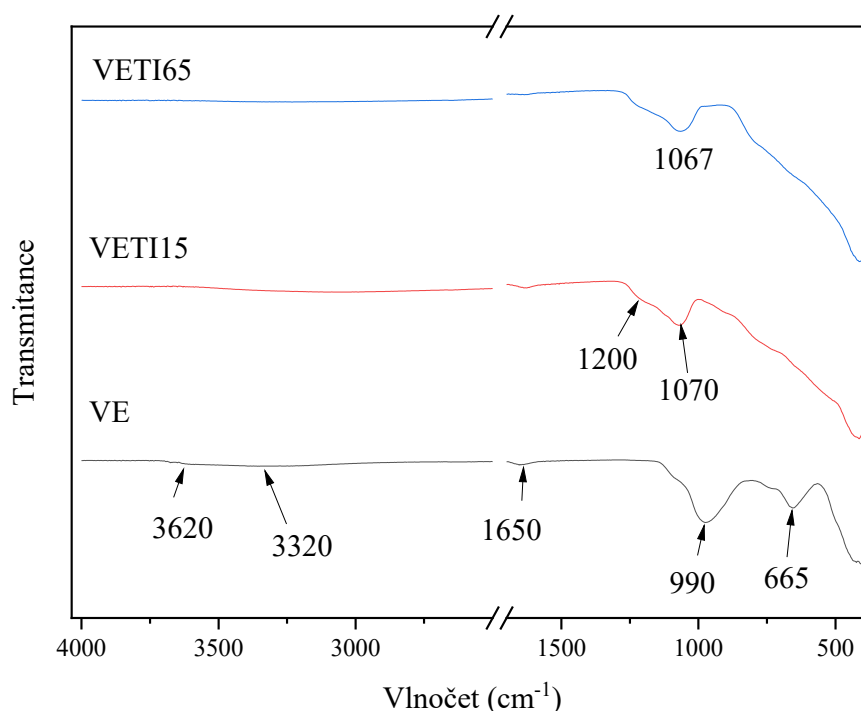
spektra vzorků kompozitů (**Obr. 4.9**) vykazují přítomnost stejných skupin, nově se vyskytuje pás s maximem při 1200 cm^{-1} , který odpovídá vibračním stavům vazeb S-O, jehož zdrojem je TiOSO_4 použitý pro syntézu. Přítomnost pásů, které odpovídají asymetrickým valenčním vibracím Si-O-Ti nebyla u kompozitů potvrzena. Důvodem absence prokazatelného píku patřícímu vibracím Si-O-Ti je pravděpodobně velmi nízká četnost těchto vazeb. V případě sušeného a kalcinovaného kompozitu SITI15 a SITI65 je v jejich IČ spektru patrný široký pás s maximem okolo 3080 cm^{-1} , který společně s pásem při 1635 cm^{-1} přísluší vibracím O-H v adsorbovaných molekulách vody.



Obr. 4.10 IČ spektra vzorků KA, KATI15 a KATI65.

Infračervené spektrum matrice KA (**Obr. 4.10**) vykazuje typický průběh pro kaolinit [104]. V oblasti $3690 - 3610\text{ cm}^{-1}$ se vyskytují pásy patřící vibracím vazeb vnitřních a vnějších skupin Al-OH, do této skupiny pak patří i pásy s maximy při 936 a 910 cm^{-1} . Pásy s maximy při 1115 , 1026 , 999 , 787 a 458 cm^{-1} patří vibracím Si-O vazeb, a pásy při 748 , 686 s 525 cm^{-1} jsou odezvou na vibrace Si-O-Al. V případě sušeného vzorku KATI16 jsou pozice maxim přítomných pásů shodné s pozicemi pozorovanými pro matrici KA, mění se však jejich intenzity. Nově se u tohoto vzorku objevuje pás při 3180 cm^{-1} , který společně s pásem při 1637 cm^{-1} indikuje přítomnost O-H vazeb. IČ spektrum vzorku KATI65 není již tak bohaté na přítomnost pásů jako spektra vzorků KA a KATI15. Kalcinací došlo k vymizení

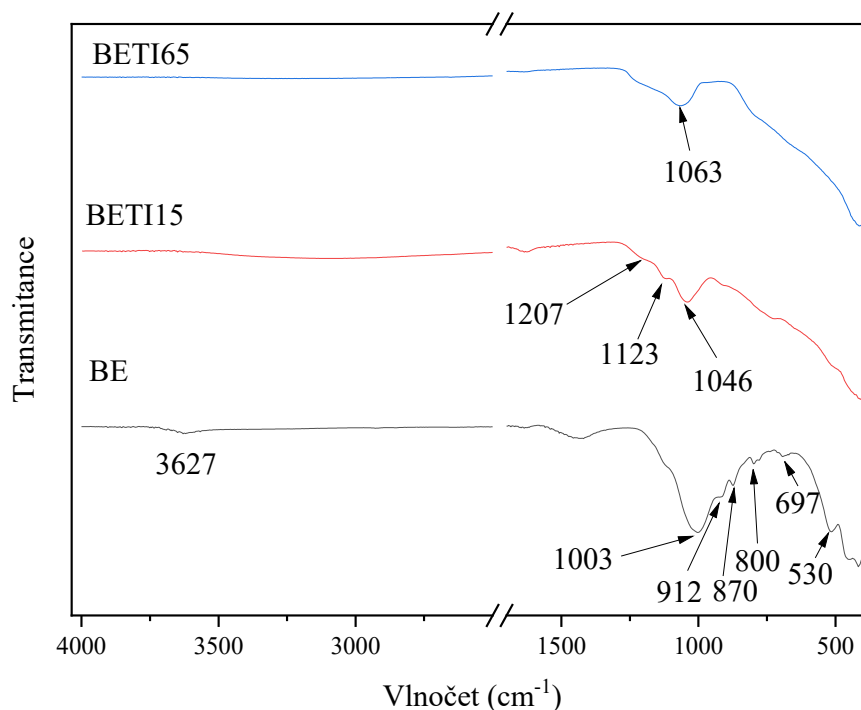
pásů v oblasti $3690 - 3610 \text{ cm}^{-1}$ což indikuje dehydroxylaci kaolinitu. Dále se v tomto spektru vyskytuje poměrně široký pás s maximem při 1057 cm^{-1} a pás s maximem při 850 cm^{-1} . Dále lze u vzorku KATI65 indikovat raménko při 1200 cm^{-1} , které odpovídá vibračním stavům vazeb S-O, jehož zdrojem je TiOSO_4 použitý pro syntézu. V případě sušeného kompozitu KATI15 lze v IČ spektru indikovat pásy s maximy okolo 3080 a 1635 cm^{-1} , které přísluší vibračním O-H v adsorbovaných molekulách vody, tyto pásy se na rozdíl od kompozitů SITI nevyskytují v kalcinovaném kompozitu KATI65.



Obr. 4.11 IČ spektra vzorků VE, VETI15 a VETI65.

Infračervené spektrum matrice VE (**Obr. 4.11**) obsahuje pás při 665 cm^{-1} , který charakterizuje přítomnost deformačních vibrací Si-O. Pás při 990 cm^{-1} je projevem valenčních vibrací vazeb Si-O. Pás s maximem při 1650 cm^{-1} je projevem deformačních vibrací O-H vazeb přítomných ze sorbované vody. IČ spektra vzorků kompozitů mají odlišný průběh od čistého VE. Nově, ale stejně jako u kompozitů SITI15 a SITI65 (**Obr. 4.9**), se v těchto spektrech vyskytuje pás s maximem při 1200 cm^{-1} , který odpovídá vibračním stavům vazeb S-O, jehož zdrojem je TiOSO_4 použitý pro syntézu. Přítomnost pásů s maximem u 1070 cm^{-1} odpovídá asymetrickým valenčním vibračním Si-O-Ti a tedy signalizuje propojenost

vznikajícího TiO_2 s vermikulitovou maticí, v této oblasti se rovněž projevují valenční vibrace Si-O-Si.



Obr. 4.12 IČ spektra vzorků BE, BETI15 a BETI65.

Infračervené spektrum matrice BE (**Obr. 4.12**) je tvořeno četnými pásy. Pásky s maximy při 530 cm^{-1} a 697 cm^{-1} odpovídají valenčním resp. deformačním vibracím skupiny Al-Si-O. Pás s maximem při 800 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím skupiny Al-Mg-OH a pás s maximem při 912 cm^{-1} pak odpovídá valenčním vibracím Al-Al-OH. Pás při 1003 cm^{-1} je projevem valenčních vibrací vazeb Si-O. Pás s maximem při 3627 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím H-O-H. IČ spektra vzorků kompozitů BETI15 a BETI65 mají odlišný průběh od čistého BE. Nově, ale stejně jako u předchozích kompozitů SITI (**Obr. 4.9**), KATI (**Obr. 4.10**) a VETI (**Obr. 4.11**), se v těchto spektrech vyskytuje pás s maximem při 1200 cm^{-1} , který odpovídá vibračním stavům vazeb S-O, jehož zdrojem je TiOSO_4 použitý pro syntézu. Přítomnost pásů s maximem u 1046 a 1063 cm^{-1} odpovídá asymetrickým valenčním vibracím Si-O-Ti a rovněž se v této oblasti projevují valenční vibrace Si-O-Si. V IČ spektrech sušeného kompozitu se zřetelně vyskytují pásy s maximy 1207 , 1123 cm^{-1} a 1046 cm^{-1} , které přísluší deformačním vibracím Ti-O-H vazeb [105]. V případě kalcinovaného kompozitu tyto pásy již nejsou příliš zřetelné a lze se tedy domnívat, že kalcinace způsobila porušení těchto vazeb.

V případě výroby TiO_2 s využitím TiOSO_4 je známo, že ve finálním, předkalcinačním kroku, vzniká sloučenina $\text{TiO}(\text{OH})_2$, která se v průběhu kalcinace rozkládá na TiO_2 a H_2O .

U připravených kompozitů s teoretickým obsahem 20 a 50 hm.% TiO_2 bylo provedeno stanovení jejich fotodegradační účinnosti vůči modelovému barvivu Acid Oranž 7. V tabulkách 4.3 je uvedena fotodegradační účinnost pro připravené kompozity s teoretickým obsahem 20 hm.%. Pro přehlednost je v této tabulce rovněž uveden stanovený obsah TiO_2 , stejné údaje pro kompozity s teoretickým obsahem 50 hm.% TiO_2 jsou uvedeny v Tab. 4.4.

Tab. 4.3 Stanovený obsah TiO_2 (hm. %) a fotokatalytická aktivita (FA %) kompozitů s 20 hm. % TiO_2 .

Kompozit	obsah TiO_2	FA (%)	Kompozit	FA (%)
KATI12	19,8	4,0	KATI62	52,0
SITI12	14,1	8,6	SITI62	30,6
VETI12	13,7	3,0	VETI62	23,2
BETI12	18,3	9,4	BETI62	39,0

Výsledky uvedené v Tab. 4.3 ukazují velmi nízkou fotodegradační účinnost pouze sušených kompozitů, tato fotodegradační účinnost nepřesahuje hodnotu 10%. Podle klesající fotodegradační účinnosti lze tyto sušené kompozity srovnat následovně: BETI12 > SITI12 > KATI12 > VETI12. Jak ukazuje Tab. 4.3 kalcinace sušených kompozitů při 600°C vedla k nárůstu jejich fotodegradační aktivity. Podle klesající fotodegradační účinnosti lze tyto sušené kompozity srovnat následovně: KATI12 > BETI12 > SITI12 > VETI12. Nejvyšší fotodegradační účinnost u vzorků s teoretickým obsahem 20 hm.% TiO_2 vykazuje kompozit KATI62 (52 %).

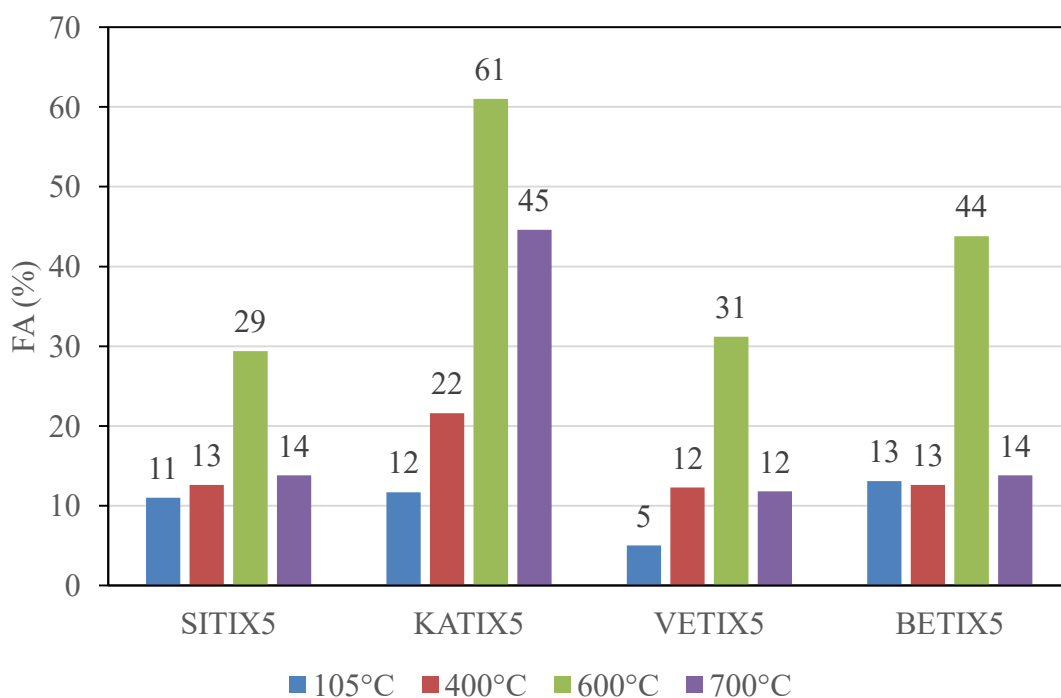
Tab. 4.4 Stanovený obsah TiO_2 (hm. %) a fotokatalytická aktivita (FA %) kompozitů s 50 hm. % TiO_2

Kompozit	obsah TiO_2	FA (%)	Kompozit	FA (%)
KATI15	48,1	11,7	KATI65	61,0
SITI15	32,0	11,0	SITI65	29,4
VETI15	27,0	5,0	VETI65	31,2
BETI15	35,0	13,1	BETI65	43,8

Tabulka 4.4 demonstruje výsledky fotodegradační účinnosti kompozitů s teoretickým obsahem 50 hm.% TiO_2 . Pouze sušené kompozity opět vykazují nízkou fotodegradační

aktivitu, která s výjimkou hodnoty pro VETI15, slabě překračuje hodnotu 10%. U kompozitu VETI15 pak dosahuje pouze hodnoty 5%. Podle klesající fotodegradační účinnosti lze tyto sušené kompozity srovnat následovně: BETI15 > KATI15 > SITI12 > VETI12. Kalcinací těchto kompozitů došlo, stejně jako v případě kompozitů s teoretickým obsahem TiO_2 20 hm.%, k výraznému nárůstu fotodegradační aktivity. Podle klesající fotodegradační účinnosti lze tyto sušené kompozity srovnat následovně: KATI65 > BETI65 > VETI65 > SITI65.

S cílem indikovat vliv kalcinační teploty na fotoaktivitu studovaných kompozitů byly připravené vzorky dále kalcinovány při 400 a 700 °C po dobu 2 hodin. Fotodegradační aktivita vzorků v sušeném stavu a vzorků kalcinovaných je uvedena na **Obr. 4.13**.



Obr. 4.13 Porovnání fotodegradační aktivity sušených vzorků a vzorků kalcinovaných při 400, 600 a 700 °C. (X = 400, 600 a 700)

Data prezentována na **Obr. 4.13** jednoznačně potvrzují vzorky kalcinované při 600 °C v dané sadě jako nejfotoaktivnější. Tento obrázek pak zároveň jasně ukazuje vzorek KATI65 jako kompozit s vůbec nejvyšší fotoaktivitou. Překvapivě nízká fotodegradační účinnost byla prokázána u vzorků s matricí vermikulitu. Tato skutečnost pak ukazuje, že hodnota specifického povrchu není rozhodující pro fotodegradační účinnost kompozitů, ale dominantní vliv je přisuzován použité matrici. Výsledky ze skenovacího elektronového

mikroskopu ukázaly výrazně odlišnou morfologii částic, kdy pro oba vzorky matric s obsahem 2:1 vrstevnatých silikátů byl ve větším rozsahu pozorován vznik částic kulovitěho charakteru velikosti jednotek mikrometrů, což pravděpodobně vedlo k nižší fotodegradační aktivitě těchto vzorků. V případě vzorků KATI, tedy kompozitů s matricí, jejíž hlavní složkou je 1:1 vrstevnatý silikát kaolinit, vzniká TiO_2 prokazatelně na jeho hranách a lze předpokládat, že tyto částice mají podstatně menší rozměr než kulovité TiO_2 částice vznikající v suspenzi s vermikulitem či bentonitem.

4.3. Testování vlivu vybraných kompozitů na mechanické vlastnosti cementových past

Na základě všech získaných výsledků byly pro zamíchávání do cementových záměsí vybrány kompozity s 50 hm. % TiO_2 kalcinované při 600 °C. Zkušební tělesa byla připravena podle pracovního postupu uvedeného v kapitole 3.3. Složení jednotlivých záměsí je uvedeno v **Tab. 4.5**, kdy jsou všechny příměsi (KA, VE, BE, SI, KATI65, VETI65, BETI65, SITI65) obecně označeny písmenem P. Celkový obsah příměsí v jeho suché směsi s cementem je 10 hm.%, příměsí vnesené množství TiO_2 je pak cca 5 hm.%.

Tab. 4.5 Složení záměsí vzorků.

složky záměsí	označení vzorků	
	CEM	CEM_P
hmotnost cementu [g]	150	135
hmotnost příměsí [g]	-	15
objem vody [ml]	75	75

Připravené záměsí byly připraveny metodou vibrolití ve tvaru kostek o rozměrech 20 x 20 x 20 mm. Po doformování byly vzorky ponechány zrání ve vlhkém uložení po dobu 28 dní.

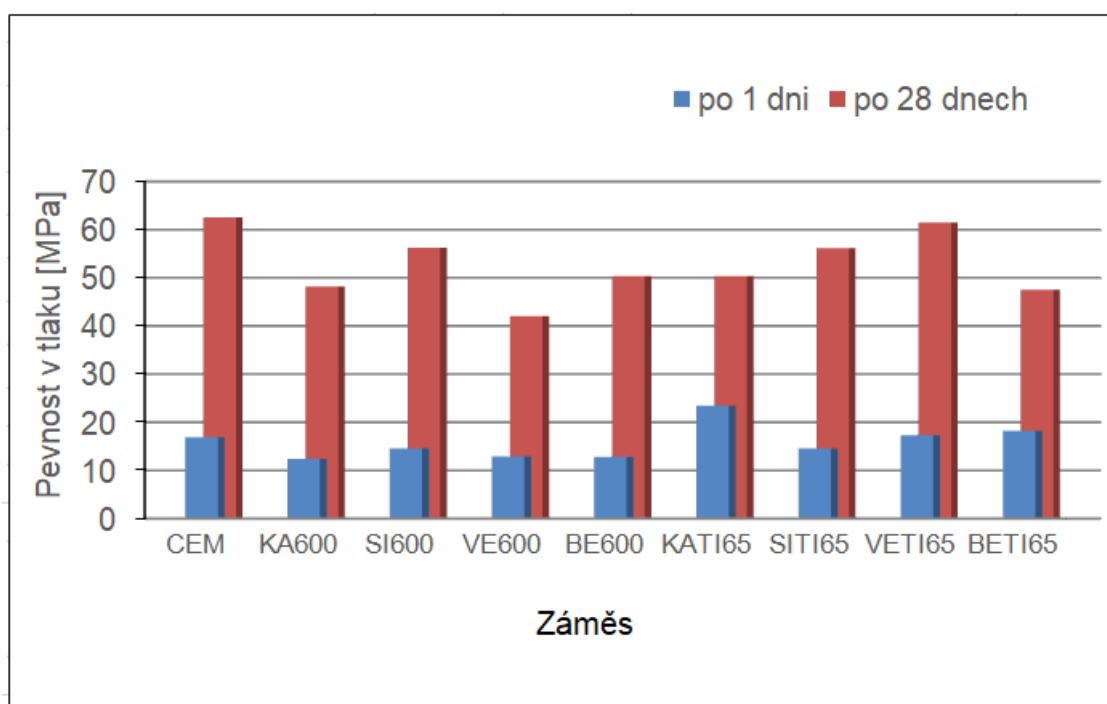
4.4. Stanovení objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku

Na vzorcích o rozměrech 20 x 20 x 20 mm bylo po 1 a 28 dnech zrání provedeno stanovení objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku. Pro stanovení objemové hmotnosti se nejprve vzorečky zvážily a následně se posuvným měřidlem změřila jejich šířka, výška a délka. Z daných hodnot se vypočítal objem. Objemová hmotnost se vypočetla podle vztahu (3.1), uvedeném v kapitole 3.4.6. Výsledky provedených testování jsou uvedeny v **Tab. 4.6**.

Tab. 4.6 Objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku vzorků po 1 a 28 dnech zrání.

označení vzorku	doba hydratace		doba hydratace	
	1 den	28 dnů	1 den	28 dnů
	objemová hmotnost [g/cm ³]		pevnost v tlaku [MPa]	
CEM	1,82	1,81	16,91	62,53
KA600	1,80	1,83	12,38	48,18
SI600	1,79	1,79	14,57	56,27
VE600	1,79	1,77	12,91	42,04
BE600	1,81	1,76	12,78	50,34
KATI65	1,82	1,83	23,41	50,36
SITI65	1,81	1,79	14,59	56,16
VETI65	1,80	1,79	17,27	61,50
BETI65	1,80	1,78	18,19	47,50

Porovnání pevnosti v tlaku jednotlivých vzorků je možno zřetelně vidět na následujícím obrázku 4.14.



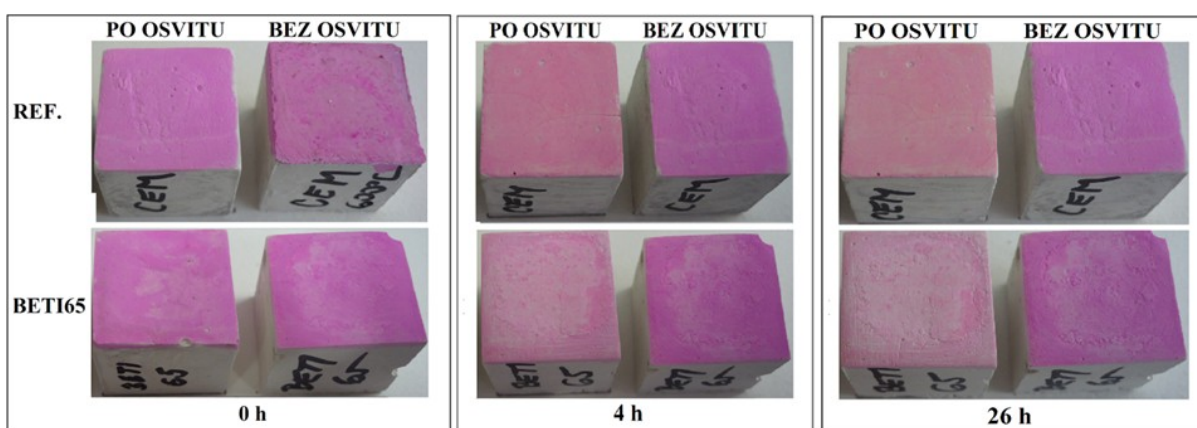
Obr. 4.14 Pevnost v tlaku po 1 a 28 dnech hydratace cementových směsí.

V porovnání s referenčním vzorkem (CEM) mají vyšší počáteční pevnost v tlaku (po 1 dni) tři záměsi (VETI65, BETI65 a KATI65). U záměsi KATI65 je tento přírůstek pevnosti v tlaku až 38%. Tato vyšší pevnost pravděpodobně souvisí s hydraulickými vlastnostmi

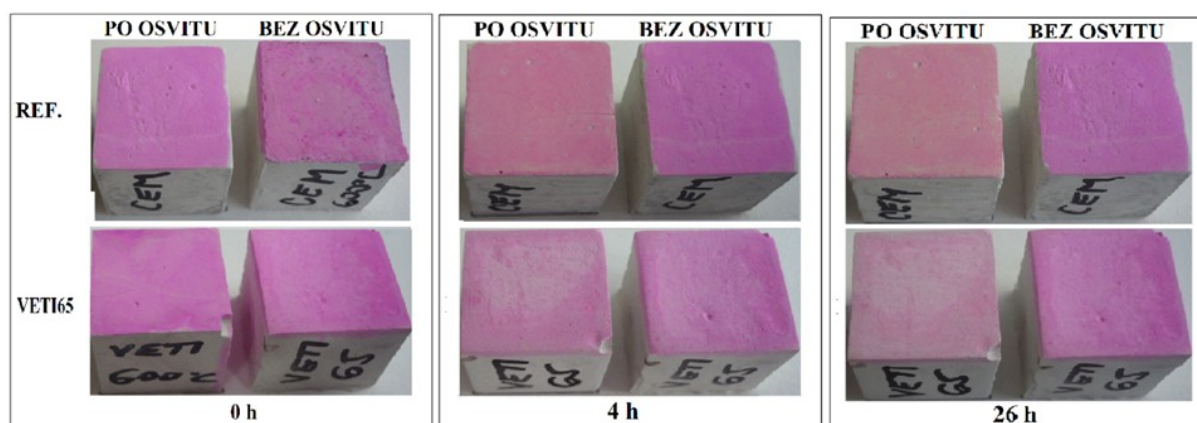
příměsí. Po 28 dnech zrání má pouze směs VETI65 pevnost v tlaku přibližně stejnou jako referenční směs. Ostatní směsi mají pevnost nižší. Objemová hmotnost zatuhlých připravených past je srovnatelná a s dobou hydratace se výrazněji nemění (**Tab. 4.6**).

4.5. Zkoušení „samočisticích“ vlastností

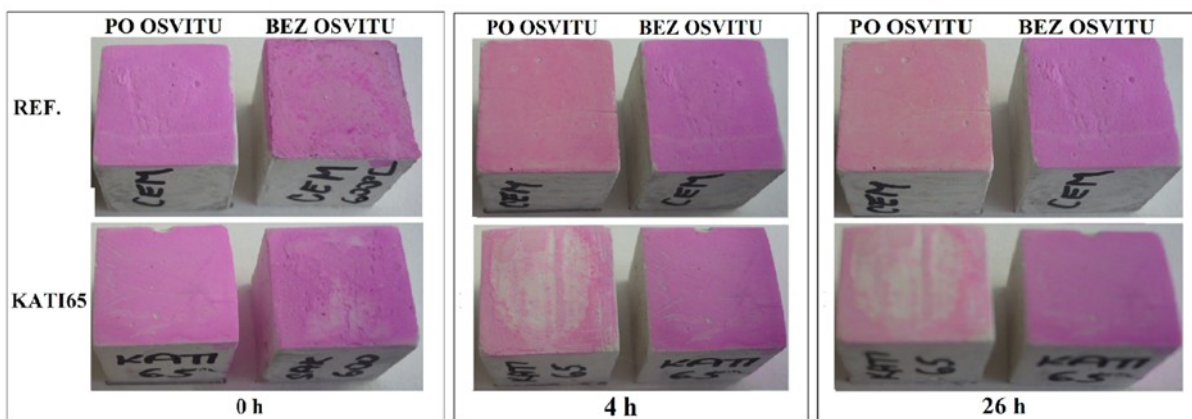
Pro znázornění fotokatalytických schopností laboratorních vzorků cementů s fotoaktivními přísadami byl zvolen test rozkladu organického barviva. Postup použité metody je popsán v kapitole 3.4.8. Měřeny byly vzorky po 28 dnech zrání ve vlhkém prostředí. Na **Obr. 4.15**, **4.16**, **4.17** a **4.18** je znázorněn rozdíl v rozkladu mezi ozářenými a neozářenými vzorky po uplynutí 0 h, 4 h a 26 h od zahájení testu.



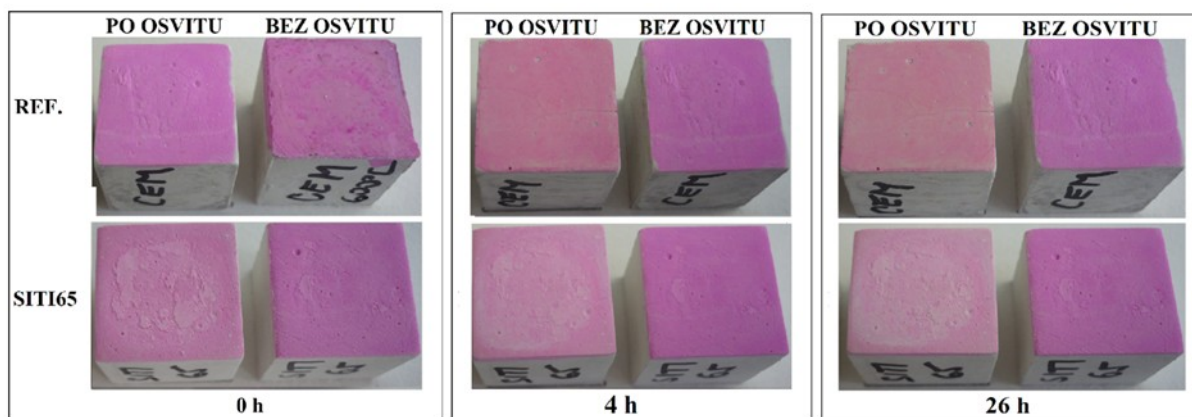
Obr. 4.15 Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku BETI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.



Obr. 4.16 Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku VETI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.



Obr. 4.17 Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku KATI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.



Obr. 4.18 Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku SITI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.

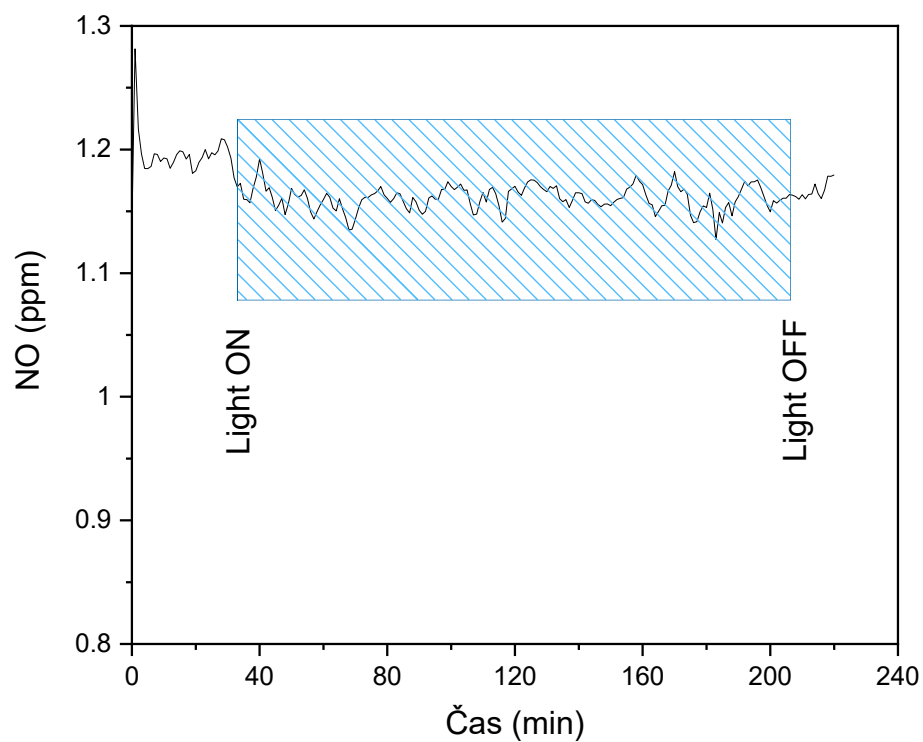
Všechny laboratorní vzorky s fotoaktivními přísadami vykazovaly fotodegradační schopnost již po 4 hodinách osvitu. Porovnáním vzorků po 26 hodinách lze usoudit, že vzorky s kompozity KATI65 a VETI65 mají tuto schopnost odbourávat barvivo větší než zbylé vzorky. Tyto výsledky se shodují s výsledky fotoaktivity samotných kompozitů, které jsou uvedeny v kapitole 4.2. Studium rozkladu barviva Rhodamin B [86] uvádí, že použitý cement principálně neovlivňuje účinnost fotokatalytické reakce.

4.6. Stanovení fotokatalytického rozkladu NO

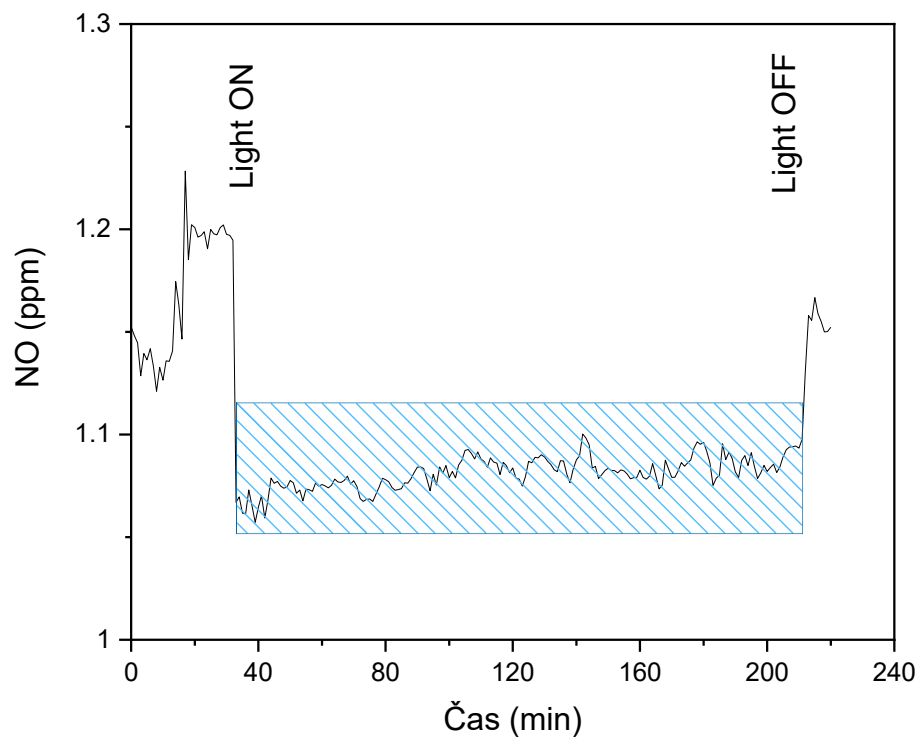
Testy simulující samočistící schopnosti vzorků s obsahem daného fotokatalyzátoru umožnily seřadit připravené fotokatalytické příměsi podle klesajícího účinku následovně: KATI65 > BETI65 = VETI65 > SITI65. Příměsi jsou takto seřazeny na základě vizuálního posouzení, nicméně kopírují výsledky testů fotodegradační aktivity zjištěné u samotných příměsí (**Tab. 4.4**). Na základě uvedených výsledků byly pro další testy fotodegradace NO (tedy fotodegradace v plynné fázi) vybrány vzorky KATI65 a SITI65. Výběr těchto fotokatalytických příměsí dále zohledňuje jejich vliv na mechanické vlastnosti hydratovaných cementových past (**Obr. 4.14**), kdy vzorky s příměsí SITI65 vykazovaly srovnatelnou pevnost v tlaku jako vzorky referenční cementové pasty. Provedený výběr dále zohledňuje funkci dané příměsí, kdy kompozit KATI65 lze považovat za fotokatalyticky aktivní, latentně hydraulickou přísadu a kompozit SITI65 lze považovat za fotokatalyticky aktivní plnivo.

Vlastní měření probíhalo postupem uvedeným v kapitole 3.4.9. Výsledkem měření je informace o okamžitém obsahu NO ve výstupním plynu z fotoreaktoru. Vlastní měřicí cyklus spočívá ve třech základních krocích. V prvním kroku fotoreaktorem proudí smíšený plyn (vzduch + NO) s obsahem 1.2 ppm NO a je sledována jeho koncentrace, dokud není registrován stabilní signál v okolí hodnoty 1.2 ppm NO. V případě provedených experimentů byla doba trvání této fáze 30 minut, která byla dostatečná pro stabilizaci obsahu NO v proudícím plynu. Po dosažení 30 minut „proplachu“ reaktoru byl zapnut osvit a vzorek byl podroben tomuto osvitu po zvolenou dobu. V případě našich experimentů tato doba činila 180 min, po uplynutí této doby byl osvit vypnut a plynule navazovala třetí část měření. Třetí a zároveň poslední část měření znamená proplach fotoreaktoru plynem bez osvitu.

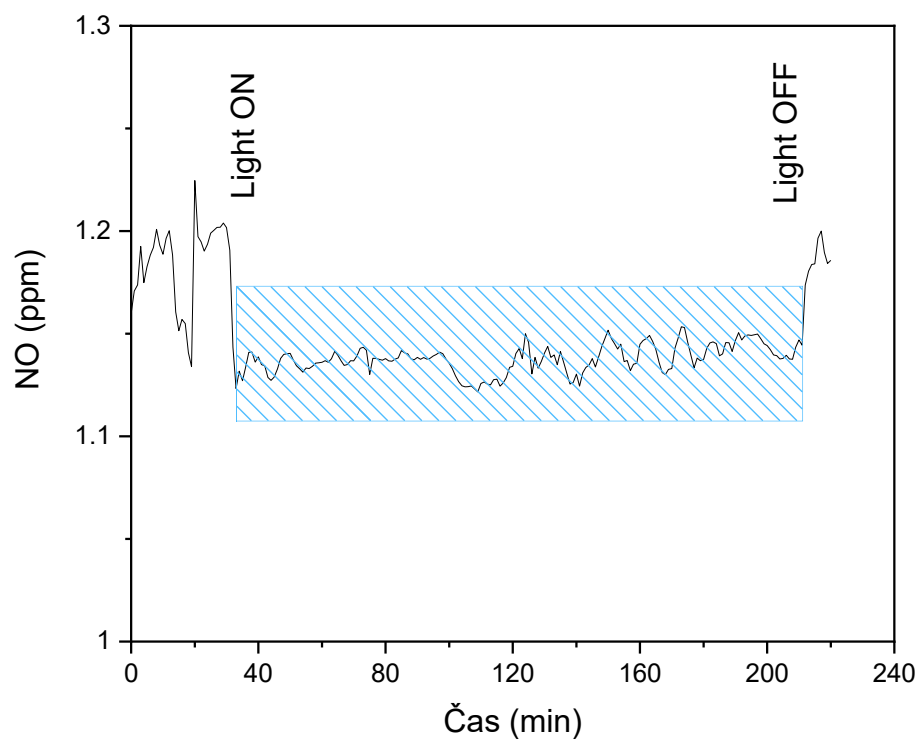
Výsledky tohoto fotodegradačního experimentu jsou graficky znázorněny na **Obr. 4.19** pro referenční vzorek, **Obr. 4.20** pro vzorek s obsahem fotokatalyticky aktivní, latentně hydraulické příměsí KATI65 a na **Obr. 4.21** pro vzorek s obsahem fotokatalyticky aktivního plniva SITI65. Prakticky neměnná se koncentrace NO v průběhu experimentu sledována pro referenční vzorek (**Obr. 4.19**) jasně ukazuje, že tento vzorek není schopen degradovat NO. V případě vzorku s obsahem KATI65 došlo po osvitu k viditelnému poklesu obsahu NO (**Obr. 4.20**) (přesněji pak dále v této kapitole – viz konverze NO). V případě fotokatalyticky aktivního plniva SITI65 byl opět pozorován pokles obsahu NO po zapnutí osvitu (**Obr. 4.21**), tento pokles je však nižší v porovnání s poklesem registrovaným pro vzorek s obsahem KATI65.



Obr. 4.19 Závislost obsahu NO v průběhu osvitu pro referenční vzorek CEM.



Obr. 4.20 Závislost obsahu NO v průběhu osvitu pro referenční vzorek KATI65.



Obr. 4.21 Závislost obsahu NO v průběhu osvitu pro referenční vzorek SITI65.

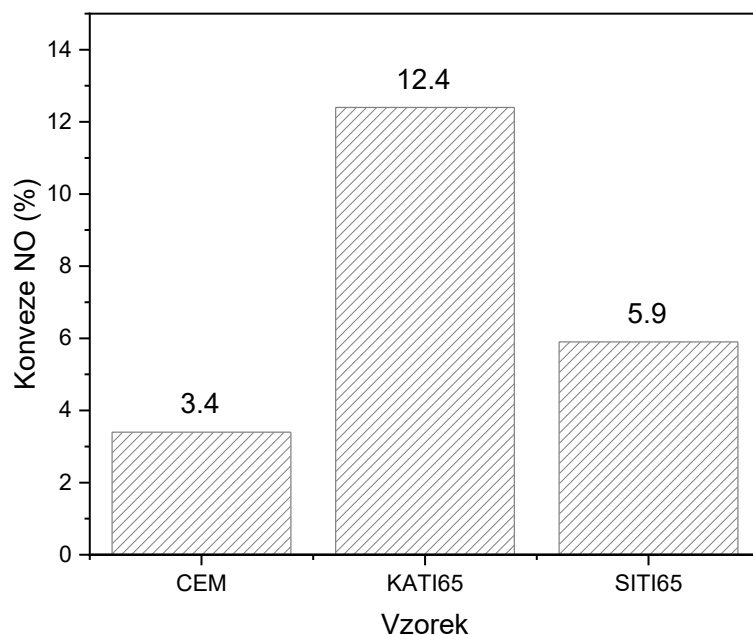
Pro možnost porovnání fotodegradační účinnosti testovaných vzorků vůči NO byla proveden výpočet stupně konverze NO podle vztahu (4.1). Získané výsledky jsou graficky zpracovány na **Obr. 4. 22**.

$$X_{NO} = \left(\frac{c_{NO}^{in} - c_{NO}^{out}}{c_{NO}^{in}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

X_{NO} ...konverze NO (%)

c_{NO}^{in} ...molární zlomek NO na vstupu do reaktoru (ppm)

c_{NO}^{out} ...molární zlomek NO na výstupu z reaktoru (ppm)



Obr. 4.22 Porovnání hodnot konverze NO pro vzorky CEM, SITI65 a KATI65.

Jako hodnoty pro výpočet konverze NO byly použity průměrné hodnoty obsahu NO v dané části testu (proplach a osvit). Hodnota konverze pro vzorek SITI65 ukazuje téměř 2 násobný nárůst v porovnání s touto hodnotou získanou pro referenční vzorek CEM. Konverze NO zjištěná pro vzorek KATI65 je téměř 4 krát vyšší v porovnání se vzorkem CEM a více než dvojnásobná v porovnání se vzorkem SITI65.

Uvedené kvalitativní relace mezi konverzemi NO u vzorků SITI65 a KATI65 jsou v souladu s výsledky fotodegradační schopnosti těchto samostatných příměsí vůči modelovému barvivu AO7 (viz **Tab. 4.4**). Ačkoliv se výsledky fotodegradačních účinků i toho nejlepšího z testovaných vzorků KATI65 vůči NO zdají nízké, jsou tyto hodnoty srovnatelné s výsledky uváděnými v odborné literatuře. Například Guo a kol. [106] připravili vzorky hydratovaných směsí bílého cementu a nano-TiO₂ a provedli fotodegradační test vůči NO a zjistili pouze 5.8 %konverzi NO, jejich vzorky však obsahovaly pouze okolo 2 hm.% TiO₂, vzorky cementových past připravené v rámci této dizertační práce obsahovaly 5 hm.% TiO₂. Na druhou stranu například Pei a kol. [107] dosáhli konverze NO až 80% pro vzorky cementových malt pokrytých vrstvou s obsahem kompozitu grafen/TiO₂.

Výsledky získané v rámci této dizertační práce ukazují na aplikační potenciál fotokatalyticky aktivního plniva KATI65 jako příměsí do stavebních hmot. Zvýšení fotokatalytických účinků povrchů s obsahem tohoto plniva může spočívat v lepší distribuci TiO₂ částic na povrchu kaolinitových částic, použitá příprava tohoto kompozitu vede k tomu, že značná část TiO₂ je deponována na hranicích kaolinitových zrn. Dalším z možných

výzkumů je zvýšení fotodegradační aktivity kompozitu KATI65 dopací kovy či nekovy. Jako perspektivní se jeví dopace dusíkem, která by zároveň vedla k posunu fotodegradačního účinku tohoto kompozitu do viditelné oblasti elektromagnetického spektra.

5. ZÁVĚR

V rámci dizertační práce byla hodnocena možnost využití vybraných fotokatalyticky aktivních kompozitů kaolin/TiO₂, SiO₂/TiO₂, vermikulit/TiO₂ a bentonit/TiO₂ jako příměsí do stavebních materiálů na bázi cementu. Jedná se o dvousložkový kompozit, který se skládá z nosiče a fotokatalyticky aktivních částic TiO₂. V první části experimentů byly připraveny tyto kompozity využitím termické hydrolyzy suspenze daného nosiče a titanyl sulfátu. Využití titanyl sulfátu, který vzniká jako meziprodukt při výrobě titanové běloby je velmi perspektivní s ohledem na jeho dostupnost v porovnání s jinými prekurzory TiO₂, kterými jsou například alkoxidy. Analýzou připravených vzorků bylo zjištěno, že proces přípravy nemění povahu použitého nosiče a vznikající TiO₂ je v modifikaci anatas, který vykazuje výrazně amorfni charakter. Následnou kalcinací těchto kompozitů při teplotě 600 °C se modifikace TiO₂ nemění, ale stává se lépe krystalickým. U nosičů na bázi jílových minerálů (kaolinit, vermikulit a montmorillonit) dochází kalcinací k dehydroxylaci jejich struktury, která je zejména patrná u kompozitu KATI65. Vymizení difrakčních linií kaolinitu indikuje jeho transformaci na metakaolinit, který je známou latentně hydraulickou látkou a nachází široké uplatnění v oblasti geopolymérů. Testy fotodegradačních schopností připravených kompozitů potvrzují očekávaný vliv obsahu fotokatalyticky aktivní složky (TiO₂) na schopnost odbourávat modelové barvivo AO7. V rámci dvou koncentračních řad (20 a 50 hm.% TiO₂) nekalcinované kompozity vykazují pouze nízkou fotodegradační schopnost vůči AO7, která se u vzorků s 20hm.% TiO₂ pohybuje pod 10 % a pro vzorky s 50 hm.% se pohybuje pod 15 %. Kalcinací kompozitů při 600 °C byla fotodegradační schopnost kompozitů výrazně zvýšena a podle její klesající tendence lze vzorky v obou koncentračních řadách srovnat následovně:

20hm.% TiO₂: KATI62 (52 %) > BETI62 (39 %) > SITI62 (31 %) > VETI62 (23 %);

50hm.% TiO₂: KATI65 (61 %) > BETI65 (44 %) > VETI65 (31 %) > SITI65 (29 %).

Kompozity s obsahem 50 hm.% TiO₂ kalcinované při teplotě 600 °C byly dále použity k přípravě cementových past, množství kompozitů v těchto pastách bylo 10 hm.%, což představuje obsah vneseného TiO₂ v množství 5 hm.%. Měřením pevnosti v tlaku u připravených vzorků hydratovaných po dobu 28 dnů bylo zjištěno, že nejvyšší pevnosti dosahuje referenční vzorek připravený z čistého cementu, a srovnatelnou pevnost vykazuje vzorek cementové pasty s obsahem kompozitu VETI65, následuje pasta s obsahem kompozitu

SITI65, KATI65 a BETI65, nicméně pevnosti v tlaku i tak zůstávají vysoké a převyšují hodnotu 45 MPa.

Screeningový test samočisticích schopností povrchu vzorků s obsahem připravených kompozitů provedený odbouráváním Rhodaminu B umožnil připravené vzorky seřadit podle stoupající samočisticí schopnosti jejich povrchu následovně: KATI65 > BETI65 = VETI65 > SITI65.

Na základě výsledků fotodegradačních účinků vlastních kompozitů vůči AO7, pevností v tlaku získaných pro vzorky cementových past s obsahem těchto kompozitů a screeningového hodnocení samočisticích schopností povrchů cementových past s obsahem těchto kompozitů byl pro test odbourávání NO v plynné fázi vybrán vzorek s obsahem pasty KATI65. Jedná se tedy o vzorek, který obsahuje fotokatalyticky aktivní, latentně hydraulický kompozit KATI65, pro doplnění testů byl rovněž zvolen kompozit SITI65. Tento kompozit pak ve vzorku cementové pasty představuje fotokatalyticky aktivní plnivo, přičemž tento výběr byl rovněž ovlivněn skutečností, že SiO₂ (nosič v kompozitu SITI65) je hlavní součást písku, který se používá pro výrobu malt. Výsledky fotodegradačního experimentu s odbouráváním NO v plynné fázi potvrdily vysokou účinnost pasty s obsahem kompozitu KATI65. Pasta s obsahem kompozitu SITI65 vykazala zhruba poloviční účinnost oproti vzorku pasty s obsahem kompozitu KATI65.

Na základě provedených experimentů a získaných dat lze kompozit KATI65 označit jako nejvhodnější pro přípravu fotokatalyticky aktivních, stavebních prvků. Dalšího zvýšení účinnosti tohoto kompozitu by bylo pravděpodobně možné dosáhnout modifikací postupu přípravy tohoto kompozitu, při níž by se více částic TiO₂ deponovalo na povrchu kaolinitových částic. Další možností výzkumu v této oblasti je pak dopace TiO₂ s cílem zvýšení fotodegradační schopnosti výsledného kompozitu a posunu jeho fotodegradačních schopností do viditelné oblasti elektromagnetického spektra. Jako ideální se pak jeví nalezení způsobu deponování tohoto fotokatalyticky aktivního materiálu na povrch stavebních prvků, tento přístup by měl rovněž nezanedbatelné ekonomické přínosy.

6. SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

- [1] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 2003, vol. 48, no. 5-8, p. 53-229. ISSN 0167-5729.
- [2] RICHARDS, R. *Surface and nanomolecular catalysis*. New York: CRC Press, 2006. Chap.12, Heterogenous Photocatalysis, p. 427-462. ISBN 978-1-57444-481-0.
- [3] VILÍMOVÁ, Petra. *Dopace kompozitu kaolinit / TiO₂ dusíkem*. Ostrava, 2012. Bakalářská práce. VŠB-TUO, Centrum nanotechnologií. 55 s.
- [4] FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Vyd. 1. Praha: Silikátový svaz, 2002. 111 s. ISBN 80-903113-3.
- [5] VENKATACHALAM, N., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 104, no. 2-3, p 454 - 459. ISSN 0254-0584.
- [6] ELSELLAMI, L., DAPPOZZE, F., FESSI, N., HOUAS, A., GUILLARD, C. Highly photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (anatase, rutile) powders prepared from TiCl₄ by sol-gel method in aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, vol. 113, p. 109-121. ISSN 0957-5820.
- [7] NGAMTA, S., BOONPRAKOB, N., WETCHAKUN, N., OUNNUNKAD, K., PHANICHPHANT, S., INCEESUNGVORN, B. A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ from TiOSO₄ aqueous solution. *Materials Letters*, 2013, vol. 105, p. 76-79. ISSN 0167-577X.
- [8] KONSTANTINOOU, I. K., ALBANIS, T. A. TiO₂ - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, vol. 49, no. 1, p. 1-14. ISSN 0926-3373.
- [9] CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, vol. 32, no. 1-2, p. 33-177. ISSN 0079-6786.
- [10] NEUWIRTHOVÁ, Lucie. *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*. Ostrava, 2009. Disertační práce. VŠB-TUO, FMMI, Centrum nanotechnologií. 84 s.
- [11] ŠIMŮNKOVÁ, E., BAYEROVÁ, T. *Pigmenty*. 1.vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 1999. 127 s. ISBN 80-902668-1-9.
- [12] CHEN, X., MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, no. 7, p. 2891-2959. ISSN 0009-2665.

- [13] KONG, M., CHEN, X. G., XING, K., PARK, H. J. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, vol. 144, no. 1, p. 51-63. ISSN 0168-1605.
- [14] AHAMED, M., ALSALHI, M. S., SIDDIQUI, M. K. J. Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta*, 2010, vol. 411, no. 23-24, p. 1841-1848, ISSN 0009-8981.
- [15] BEZDĚKOVÁ K., VESELÝ M. Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace. *Chemické listy* [online], 2002, roč. 96, s. 792-799 [cit. 2020-03-02]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_03.pdf.
- [16] BANERJEE, S., DIONYSIOU, D., PILLAI, S. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 176-177, p. 396-428, ISSN 0926-3373.
- [17] MOHAMMADI, M. R., LOUCA, R. R. M., FRAY, D. J., WELLAND, M. E. Dye-sensitized solar cells based on a single layer deposition of TiO₂ from a new formulation paste and their photovoltaic performance. *Solar Energy*, 2012, vol. 86, no. 9, p. 2654-2664. ISSN 0038-092X.
- [18] AHMAD, M. S., PANDEY, A. K., RAHIM, N. A. Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 77, p. 89-108. ISSN 1364-0321.
- [19] KARUNAGARAN, B., UTHIRAKUMAR, P., CHUNG, S. J., SUH, E. K. TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization* [online], 2007, vol. 58, p. 680-684 [cit. 2020-03-04]. ISSN 1044-5803. Dostupné z: [https://www.academia.edu/16357681/TiO₂_thin_film_gas_sensor_for_monitoring_ammonia](https://www.academia.edu/16357681/TiO2_thin_film_gas_sensor_for_monitoring_ammonia).
- [20] LI, Z., YAO, Z. J., HAIDRY, A. A., PLECENIK, T., XIE, L. J., SUN, L. C., FATIMA, Q. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 2018, vol. 43, no. 45, p. 21114-21132 [cit. 2020-03-10]. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.051>
- [21] CHUNG, C. J., HSIEH, P. Y., HSIAO, C. H., LIN, H. I., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., HE, J. L. Multifunctional arc ion plated TiO₂ photocatalytic coatings with improved wear and corrosion protection. *Surface and Coatings Technology* [online], 2009, vol. 203, no. 12, p. 1689-1693 [cit. 2020-03-10]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.005>.
- [22] FRÖHLICH, K. TiO₂-based structures for nanoscale memory applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, no. 5, p. 1186-1195, ISSN 1369-8001.
- [23] NOVÁKOVÁ, T., ŠVÁBOVÁ, M., ŠVÁB, M. Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chemické listy* [online], 2009,

- vol. 103, 524-532 [cit. 2020-03-11]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_524-532.pdf
- [24] AL-MAMUN, M. R., KADER, S., ISLAM, M. S., KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, vol. 7, no. 5, 103248. ISSN 2213-3437.
- [25] HUNT, G., RIEDIKER, M. Building expert consensus on problems of uncertainty and complexity in nanosafety. *Nanotechnology Perceptions*, 2011, vol. 7, no. 2, p. 82-98 [cit. 2012-02-20]. ISSN 1660-6795. Dostupné z: http://www.nanoimpactnet.eu/uploads/file/Reports_Publication/Uncertainty_and_complexity_in_nanosafety.pdf.
- [26] SONG, B., ZHOU, T., YANG, W., LIU, J., SHAO, L. Contribution of oxidative stress to TiO₂ nanoparticle-induced toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2016, vol. 48, p. 130-140. ISSN 1382-6689.
- [27] WETCHAKUN, K., WETCHAKUN, N., SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, vol. 71, p. 19-49. ISSN 1226-086X.
- [28] LIAO, Y., XIE, C., LIU, Y., CHEN, H., LI, H., WU, J. Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no. 6, p. 4437-4444. ISSN 0272-8842.
- [29] FUJISHIMA, A., HASHIMOTO K., WATANABE T. *Fundamentals and Applications, TiO₂ Fotocatalysis*. Tokyo: BKC, 1999. 176 p. ISBN 978-4939051036.
- [30] RUEDA-MARQUEZ, J. J., LEVCHUK, I., FERNÁNDEZ IBAÑEZ, P., SILLANPÄÄ, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters, *Journal of Cleaner Production* [online], 2020, vol. 258, 120694. [cit. 2020-03-28] ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620307411>.
- [31] ISMAIL, A. A. BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, vol. 128, p. 85-101. ISSN 0927-0248.
- [32] PEDRAZA-AVELLA, J. A., ACEVEDO-PEÑA, P., PEDRAZA-ROSAS, J. E. Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: An electrochemical approach. *Catalysis Today*, 2008, vol. 133-135, p. 611-618. ISSN 0920-5861.
- [33] ZANGENEH, H., ZINATIZADEH, A. A. L., HABIBI, M., AKIA, M., HASNAIN ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 26, p. 1-36. ISSN 1226-086X.

- [34] FAGAN, R., McCORMACK, D. E., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S. C. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 42, Part 1, 2016, p. 2-14. ISSN 1369-8001.
- [35] LITTER, M. I. Heterogenous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol. 23, p. 89-114. ISSN 0926-3373.
- [36] ZHANG, J., TIAN, B., WANG, L., XING, M., LEI, J. *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*. Vyd. 1. Springer Singapore, 2018. 409 s. ISBN 978-981-13-2112-2.
- [37] LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. T. Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 1995, vol. 95, no. 3, p. 735-758. ISSN 0009-2665.
- [38] JANOTA, P., DVOŘÁČKOVÁ, M., KUŘITKA, I. Metoda pro testování fotokatalytické aktivity materiálů. *Chemické listy* [online], 2014, vol. 108, p. 10-15. [cit. 2020-03-08]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_s1_s10-s15.pdf.
- [39] LAI, CH. W., JUAN, J. CH., KO, W. B., HAMID, S. B. A. An Overview: Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation. *International Journal of Photoenergy* [online], 2014, vol. 2014, p. 1-14. [cit. 2020-03-08]. ISSN 1687-529X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2014/524135>.
- [40] PORTER, J. F., LI, Y., CHAN, C. K. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂. *Journal of Materials Science* [online], 1999, vol. 34, p. 1523–1531. [cit. 2020-03-10]. ISSN 1573-4803. Dostupné z: <http://doi.org/10.1023/A:1004560129347>.
- [41] STYLIDI, M., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 40, no. 4, p. 271-286. ISSN 0926-3373.
- [42] TANAKA, K., PADERMPOLE, K., HISANAGE, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, 2000, vol. 34, no. 1, p. 327-333. ISSN 0043-1354.
- [43] SÝKOROVÁ, K. *Fotokatalytická aktivita tištěných hybridních vrstev oxidu titaničitého*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 50 s. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=170181.
- [44] WEISS, Z. KUŽVART, M. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. UK Praha: Karolinum, 2005. 282 s. ISBN 80-246-0868-5.

- [45] ŠUCHA V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2001. 159 s. ISBN 80-223-1547-8.
- [46] PLACHÁ D., MARTYNKOVÁ, G. S., VALAŠKOVÁ M. Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. *Chemické listy* [online], 2010, vol. 104, p. 582-583. [cit. 2019-12-15]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_06_582-584.pdf.
- [47] JESENÁK, K. *Environmentální anorganická chemie*. Bratislava 2005. Vysokoškolské skripta [online]. [cit. 2019-12-17]. ISBN 80-223-2072-2. Dostupné z: <https://fns.uniba.sk/pracoviska/chemicka-sekcia/kag/zamestnanci-a-doktorandi/jesenak/environmentalna-anorganicka-chemia/>
- [48] PAVLŮ, L. *Základy pedologie a ochrany půdy*. ČZU v Praze, 2018. 76 s. ISBN 978-80-213-2876-1.
- [49] MARSCHALKO, M. *Horninotvorné minerály*. VŠB v Ostravě 2005. Materiály k cvičení [online]. [cit. 2019-12-17]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/praktikageologie/KAPITOLY/2_MINERALOGIE/2_MINERALOGIE_FYLO.htm
- [50] ZAŤKO, P. *Jílové minerály jako plniva polymerních materiálů*. Brno 2015. Bakalářská práce. VUT v Brně. Fakulta stavební. 60. s.
- [51] WHITE, G. N., DIXON, J. B. Kaolin - Serpentine Minerals. In Dixon, J.B., Schulze, D.G. (eds.): *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2002, p. 389-414.
- [52] SCHULZE, D.G., DIXON, J.B. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. 2002, Soil Science Society of America. Kapitola: An Introduction to Soil Mineralogy, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2002, p. 1-35.
- [53] RASHAD, A. M., Metakaolin as cementitious material: History, scout, production and composition – A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*. 2013, vol. 41, p. 303-318. ISSN 0950-0618.
- [54] RAO, F., RAMIREZ-ACOSTA, F. J., SANCHEZ-LEIJA, R. J, SONG, S., LOPEZVALDIVIESO, A. Stability of kaolinite dispersions in the presence of podium and aluminium ions. *Appllied Clay Science*, 2011, vol. 51, no. 1-2, p. 38-42. ISSN: 0169-1317.
- [55] PTÁČEK, P., KUBÁTOVÁ, D., HAVLICA, J., ŠOUKAL, F, OPRAVIL, T. Effect of particle size on dehydroxylation of kaolin an infrared spectroscopy study. *Chemické listy*, 2008, vol. 102, no. 15, p. 847-851. ISSN 1213-7103.
- [56] MURAT, M., COMEL, C. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinit. *Cement and Concrete Research*, 1983, vol. 13, no. 5, p. 631-637. ISSN 0008-8846.
- [57] CHEN, C.Y., TUAN, W. H. Evolution of Mullite Texture on Firing Tape-Cast Kaolin Bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, no. 5, p. 1121-1126. ISSN 1551-2916.

- [58] KRAJČÍ, L., JANOTKA, I., KRAUS, I., JAMNICKÝ, P. Burnt kaolin sand as pozzolanic material for cement hydration. *Ceramics Silikaty*, 2007, vol. 51, no. 4, p. 217-224. ISSN 0862-5468.
- [59] JANOTKA, I., PALACIOS, M., PUERTAS, F., KULIFFAYOVÁ, M. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24, no.5, p. 791-802. ISSN 0950-0618.
- [60] KONTA, J. *Keramické a sklářské suroviny*. Praha: Univerzita Karlova, 1982, 364 s.
- [61] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Ostrava: CERM, 2012, 149 s. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [62] PLACHÁ, D., MARTYNKOVA, G. S., KUKUTSCHOVÁ, J. Sorpce par naftalenu na organicky modifikovaný vermikulit. *Chemické listy* [online], 2011, vol. 105, p. 186-192. [cit. 2020-1-14]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1167/1167>.
- [63] NETOPILOVÁ, M. *Materiály: Stavební materiály*. Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství. Ostrava, 2004, 125 s., ISBN: 80-86634-27-2.
- [64] CHRISTIDIS, G., SCOTT, P. W. Laboratory evaluation of bentonites. *Industrial Minerals*. 1993, vol. 311, p. 51–57. ISSN 0019-8544.
- [65] GÜVEN, N. Bentonites-Clays for molecular engineering. *Elements*, 2009, vol. 5, no. 2, p. 89–92. ISSN 1811-5209.
- [66] MATYÁŠEK, J., SUK, M. *Přehled minerálů a hornin* [online]. 2. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2010 [cit. 2015-02-15]. Elportál. ISSN 1802-128X. Dostupné z: <http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>
- [67] MONGER, H.C., KELLY, E.F. Silica Minerals. In Dixon, J.B., Schulze, D.G. (eds.): *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2002, p. 611 – 636.
- [68] SUČÍK, G. *Základy technologie výroby ŽM DINAS*. Technická univerzita Košice 2014. Prezentace [online]. [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: <https://www.slideserve.com/bao/z-klady-technol-gie-v-roby-m-d-i-n-a-s>.
- [69] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J. *Technologie keramiky*. 1.vyd. Hradec Králové: Vega s.r.o., 2000. 287 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [70] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2., upr. vyd. SNTL: Praha, 1988, 516 s.
- [71] ČSN EN 197-1 Cement-Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha: Český normalizační institut, 2000. 20 s.



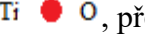
- [72] KRATOCHVÍL, B., ŠVOČÁK, V., VOJTĚCH D. *Úvod do studia materiálů*. 1. Vyd. Praha: 2005, 190 s. ISBN 80-7080-589-4.
- [73] JIRÁSEK, J., VAVRO, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [74] ROVNANÍKOVÁ, P., MALÝ, J. *Stavební chemie*. Brno: CERM, 1994. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-85867-39-7.
- [75] VAVRO, M., MARTINEC, P. Tepelně upravené kaolíny a lupky a jejich využití jako pucolánové příměsi do betonů. Současnost a perspektiva těžby a úpravy nerudných surovin 3, 6. - 7.4.2005, Ostrava, s.151 - 158.
- [76] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. I. vydání, Praha: ČSAV, 1961. 1108 s.
- [77] ŠILER, P. *Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 130 s.
- [78] PAVLÍKOVÁ, M. *Fyzikální a chemická charakterizace vlivu minerálních příměsí na vlastnosti cementových a vápenných malt* [online]. Praha, 2016. 45 s. Profesorské přednášky. ČVUT v Praze. [cit. 2020-08-5]. Dostupné z: <http://portal.cvut.cz/wp-content/uploads/2017/04/PP2016-01-Pavlikova.pdf>.
- [79] KOSTUCH, J. A., WALTERS, V., JONES, T. R. *High performance concretes incorporating metakaolin: a review*. In: Dhir, R. K., Jones, M. R. (Eds.), *Concrete 2000: Economic and Durable Construction Through Excellence*. London, p. 1799 - 1811.
- [80] DROTTNEROVÁ, J. HOLEŠINSKÝ, R. Aplikace metakaolínu do receptury sklovláknobetonu a hodnocení vlivu na vlastnosti kompozitů. *Betonářské dny*. 2005, roč. 12. ISBN 80-903502-4.
- [81] KULIFFAYOVÁ, M., KRAJČÍ, L., JANOTKA, I., ŠMATKO, V. Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, vol.108, no.2, p. 425 – 432. [cit. 2020-08-13]. ISSN 13886150.
- [82] VEJMEJKOVA, E. *Vápenné omítky s pucolánovými příměsmi*. [online]. Praha, 2019. 42.s. Habilitační přednáška, ČVUT Praha, [cit. 2020-08-14]. ISBN 978-80-01-05910-04. Dostupné z: <http://portal.cvut.cz/wp-content/uploads/2017/04/HP2016-05-Vejmelkova.pdf>.
- [83] ITALCEMENTI S.P.A. *Coatings based on hydraulic binders with an optimal rheology and a high photocatalytic activity* [online]. Vynálezce: ALFANI, R. 24.07.2008. PCT/EP2008/05971 1. [cit. 2020-08-12]. Dostupné z: <http://patentimages.storage.googleapis.com/59/d3/9e/c22d77b00032db/WO2009013337A2.pdf>.
- [84] BANERJEE, S., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B:*

Environmental [online]. 2015, vol. 176-177, p. 396-428. [cit. 2020-08-14].
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315001794>

- [85] CHEN, J., KOU, S. - C., POON, CD. - S. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. *Building and Environment*, 2011, vol. 46, no. 9, p. 1827 - 1833. ISSN 0360-1323.
- [86] RUOT, B., PLASSAIS, A., BONAFOUS, L. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Solar Energy*, 2009, vol. 83, no. 10, p. 1794 - 1801. ISSN 0038-092X.
- [87] ISO 22197-1:2007. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)-Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide. International Organization for Standardization. 2007
- [88] UNI 11247:2007, Determination of the catalytic degradation of nitrogen oxides in air by photocatalytic inorganic materials. 2007.
- [89] UNI 11259:2016, Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders – Rodamina test method. Milano : UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione. 2016
- [90] Heidelbergcement group, 2003 [online]. Řím: *Dio Padre Misericordioso*. [cit. 2020-08-10]. Dostupné z: <http://www.heidelbergcement.com/en/dio-padre-misericordioso>.
- [91] NAZARI, A., RIAHI, S. The effects of TiO₂ nanoparticles in flexural damage of self-compacting concrete. *International Journal of Damage Mechanics*, 2011, vol. 20, no. 7, p. 2049 – 2072. ISSN 1056-7895.
- [92] ZHANG, M. - H., LI, H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, no. 2, p. 608 – 616. ISSN 0950-0618.
- [93] ÁGUIA, C., ÂNGELO, J., MADEIRA, L. M., MENDES, A. Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement. *Catalysis Today*, 2010, vol. 151, no. 1–2, p. 77 – 83. ISSN 0920-5861.
- [94] FOLLI, A., JAKOBSEN, U. H., GUERRINI, G. L., MACPHEE, D. E. Rhodamine B discolouration on TiO₂ in the cement environment: A look at fundamental aspects of the self-cleaning effect in concretes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2009, vol. 12, no. 1, p. 126 - 133. ISSN 1203-8407.
- [95] CONSTANTINO, J. C. P., GARCIA, D. C. S., PALHARES, H. G., HOUMARD, M., FIGUEIREDO, R. B. Development of functional TiO₂ coatings deposited on cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 2020, vol. 250, 118732. ISSN 0950 – 0618.

- [96] MATĚJKA, V., MATĚJKOVÁ, P., KOVÁŘ. P., VLČEK, J., PŘIKRYL, J., ČERVENKA, P., LACNÝ, Z., KUKUTSCHOVÁ, J. Metakaolinite/TiO₂ composite: Photoactive admixture for building materials based on Portland cement binder, *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 35, p. 38 – 44. ISSN 0950 – 0618.
- [97] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. Příprava a vlastnosti nanočástic oxidů přechodných kovů na kaolinitové matrici. Ostrava, 2011. 95 s. Disertační práce. VŠB-Technická univerzita Ostrava. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [98] ČSN EN 196-1, 2005. *Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti*. Praha: Český normalizační institut. 28 s.
- [99] KOZÁK, O. *Příprava nanokompozitů ZnS a CdS na montmorillonitu a jejich využití pro fotoredukci a fotooxidaci vybraných látek*. Ostrava, 2011. 127 s. Disertační práce. VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [100] ZAPLETAL, V., MENCL, V., ROSA, J. *Stavební látky*. Brno: Vydavatelství VUT, Čs. redakce MON, 1991. 140 s. ISBN 978-8-021-40260-7.36
- [101] NOVÁK, J., NOVOTNÝ, J., TOBOLKA, Z. *Stavební materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1993. 184 s. ISBN 80-01-00573-9.37
- [102] HORÁKOVÁ, V. *Studium alkalické aktivace strusek*. Ostrava, 2010. 50 s. Diplomová práce. VŠB-Technická univerzita Ostrava. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [103] ÇOLAK, A. Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan, *Cement and Concrete Research*. 2003, vol. 33, p. 585–593.
- [104] BEUTELSPACHER, H., VAN DER MAREL, H.W. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*. Amsterdam: Elsevier, 1976, 396 s. ISBN 0-444-41187-9.
- [105] BEZRODNA, T., PUCHKOVSKA, G., SHYMANOVSKA, V., BARAN, J., RATAJCZAK, H. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface, *Journal of Molecular Structure*. 2004, vol. 700, no. 1-3, p.175–181. ISSN 0022-2860.
- [106] GUO, Y.C., WU, H.S., SHEN, A.Q., YANG, X.L., Cui, T. Study of the long-term water stability of asphalt mixtures containing steel slag aggregate. *Journal of Adhesion Science and Technology* [online]. 2020, vol.34, p. 877-902. [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1688923>
- [107] PEI, C., ZHU, J.-H., XING, F. Photocatalytic property of cement mortars coated with graphene/TiO₂ nanocomposites synthesized via sol–gel assisted electrospray method. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, vol. 279, 123590. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123590>.

7. SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 2.1 *Krystalová struktura brookitu*, , převzato z [3].
- Obr. 2.2 *Krystalová struktura anatasu*, , převzato z [3].
- Obr. 2.3 *Krystalová struktura rutilu*, , převzato z [3].
- Obr. 2.4 *Energie zakázaných pásů různých polovodičů ve vodných elektrolytech při pH 1*, upraveno podle [37].
- Obr. 2.5 *Zjednodušený mechanismus fotokatalytické degradace organických sloučenin pomocí nanočástic na bázi TiO₂*, upraveno podle [39].
- Obr. 2.6 *Chemická struktura azobarviva AO7*, upraveno podle [38].
- Obr. 2.7 *Absorpční spektrum AO7*, upraveno podle [38].
- Obr. 2.8 *Způsoby nanášení tenkých vrstev*, upraveno podle [43].
- Obr. 2.9 *Schéma tetraedrů [TO₄]^{m-} (vlevo) a oktaedrů [MA₆]ⁿ⁻ (vpravo)*, převzato z [48].
- Obr. 2.10 *Spojení tetraedrů fylosilikátů*, převzato z [49].
- Obr. 2.11 *Idealizovaná tetraedrické síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo)*. Prázdné kroužky označují atomy kyslíku a plné kroužky tetraedrické kationty, převzato z [50].
- Obr. 2.12 *Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení*. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty, převzato z [44].
- Obr. 2.13 *Tři typy spojení tetraedrické a oktaedrické sítě*. a) *Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí*. b) *Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů*. c) *Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH oktaedrické sítě*, upraveno podle [44].
- Obr. 2.14 *Schéma spojení tetraedrické a oktaedrické sítě do vrstvy typu 1:1*, upraveno podle [45].
- Obr. 2.15 *Schéma spojení dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě do vrstvy 2:1*, upraveno podle [45].
- Obr. 2.16 *Schematické zobrazení vrstevnaté struktury kaolinitu*, převzato a upraveno.
- Obr. 2.17 *Schéma polymorfních přeměn SiO₂*, převzato a upraveno z [68].
- Obr. 2.18 *Schéma strukturních změn při přeměnách mezi modifikacemi SiO₂*.

- Obr. 2.19 *Pozice hydraulických a pucolánových látek v ternárním diagramu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fe_2O_3), převzato a upraveno z [77].*
- Obr. 2.20 *Fotografie čelní části kostela „Dio Padre Misericordioso“ v Římě vyrobeného z cementu s přidavkem fotoaktivního TiO_2 , převzato z [90].*
- Obr. 3.1 *Způsob označování připravených kompozitů.*
- Obr. 3.2 *Postup metody stanovení fotokatalytické aktivity připravených fotokatalyzátorů.*
- Obr. 7.3 *Forma pro výrobu normovaných zkušebních trámeček.*
- Obr. 3.4 *Forma pro výrobu zkušebních trámeček umístěná na vibračním stolku.*
- Obr. 3.5 *Schéma aparatury pro stanovení fotodegradačních účinků vůči NO.*
- Obr. 7.6 *Detail fotoreaktoru pro testy s odbouráváním NO.*
- Obr. 4.1 *RTG difrakční záznamy výchozího křemene (SI) a kompozitů SITI15 a SITI65 (1 ... křemen a 2 ... anatas).*
- Obr. 4.2 *RTG difrakční záznamy výchozího kaolinitu (KA) a kompozitů KATI15 a KATI65 (1 ... slída, 2 ... kaolinit, 3 ... křemen a 4 ... anatas).*
- Obr. 4.3 *RTG difrakční záznamy výchozího vermikulitu (VE) a kompozitů VETI15 a VETI65 (1 ... vermikulit a 2 ... anatas).*
- Obr. 4.4 *RTG difrakční záznamy výchozího bentonitu (BE) a kompozitů BETI15 a BETI65 (1 ... křemen, 2 ... kalcit, 3 ... illit, 4 ... kaolinit, 5 ... anatas).*
- Obr. 4.5 *Morfologie částic vzorků SI a SITI65.*
- Obr. 4.6 *Morfologie částic vzorků KA a KATI65.*
- Obr. 4.7 *Morfologie částic vzorků VE a VETI65.*
- Obr. 4.8 *Morfologie částic vzorků BE a BETI65.*
- Obr. 4.9 *IČ spektra vzorků SI, SITI15 a SITI65.*
- Obr. 4.10 *IČ spektra vzorků KA, KATI15 a KATI65.*
- Obr. 4.11 *IČ spektra vzorků VE, VETI15 a VETI65.*
- Obr. 4.12 *IČ spektra vzorků BE, BETI15 a BETI65.*
- Obr. 4.13 *Porovnání fotodegradační aktivity sušených vzorků a vzorků kalcinovaných při 400, 600 a 700 °C.*
- Obr. 4.14 *Pevnost v tlaku po 1 a 28 dnech hydratace cementových směsí.*

- Obr.4.15 *Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku BETI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.*
- Obr.4.16 *Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku VETI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.*
- Obr.4.17 *Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku KATI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.*
- Obr.4.18 *Test rozkladu organického barviva na povrchu vzorku SITI65 pomocí fotokatalytické reakce v čase 0, 4 a 26 hodin. Jako referenční vzorek (REF.) byl použit čistý cement bez příměsí.*
- Obr. 4.19 *Závislost obsahu NO v průběhu osvitů pro referenční vzorek CEM.*
- Obr. 4.20 *Závislost obsahu NO v průběhu osvitů pro referenční vzorek KATI65.*
- Obr. 4.21 *Závislost obsahu NO v průběhu osvitů pro referenční vzorek SITI65.*
- Obr. 4.22 *Porovnání hodnot konverze NO pro vzorky CEM, SITI65 a KATI65.*

8. SEZNAM TABULEK

- Tab. 2.1 *Srovnání vybraných vlastností rutilu a anatasu [1, 4].*
- Tab. 2.2 *Rozdělení planárních fylosilikátů [44].*
- Tab. 2.3 *Požadavky na mechanické a fyzikální vlastnosti cementů, převzato z [63].*
- Tab. 4.1 *Chemické složení vstupních surovin (hm. %), ztráta sušení (ZS v %), ztráta žihání (ZŽ v %), specifický povrch (SP v m²/g).*
- Tab. 4.2 *Chemické složení sušených kompozitů (hm.%) s teoretickým obsahem 20 a 50 hm. % TiO₂, ztráta žiháním (ZŽ %), specifický povrch (SP).*
- Tab. 4.3 *Stanovený obsah TiO₂ (hm. %) a fotokatalytická aktivita (FA %) kompozitů s 20 hm. % TiO₂.*
- Tab. 4.4 *Stanovený obsah TiO₂ (hm. %) a fotokatalytická aktivita (FA %) kompozitů s 50 hm. % TiO₂.*
- Tab. 4.5 *Složení záměsi vzorků.*
- Tab. 4.6 *Objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku vzorků po 1 a 28 dnech zrání.*

PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Funkční vzorky:

- Evidenční číslo 026/20-04-2010_F SiO₂/TiO₂

Recenzované články v impaktovaných časopisech:

- MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., TOKARSKÝ, J., KOVÁŘ, P., **VOJTĚŠKOVÁ, S.**, KOVÁŘOVÁ, A., SMETANA, B., KUKUTSCHOVÁ, J., ČAPKOVÁ, P., MATĚJKA, V. Preparation and characterization of photoactive kaolinite/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials* . 2011, vol. **188**. p. 212-220.

Recenzované články v mezinárodních sbornících ve světově uznávané databázi:

- **REBILASOVÁ, S.**, MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., MATĚJKA, V., TOKARSKÝ, J., KUKUTSCHOVÁ, J., NEUWIRTHOVÁ, L., ČAPKOVÁ, P. Preparation, characterization and comparison of composites: kaolinite/TiO₂ and quartz/TiO₂. 2nd International Conference, “NANOCON 2010”, October 12th – 14th 2010, Hotel FLORA, Olomouc, Czech Republic, EU 375-380, *Conference proceedings* ISBN 978-80-87294-19-2.
- GRÖPLOVÁ, K., **REBILASOVÁ, S.**, PEIKERTOVÁ, P., NEUWIRTHOVÁ, L., MATĚJKA, V., KUKUTSCHOVÁ, J. Toxicity assessment of vermiculite/TiO₂ and bentonite/TiO₂ composites using green algae *Desmodesmus subspicatus*. 3rd International Conference “NANOCON 2011”, September 21th – 23th 2011, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic. Brno 2011. EU 655 – 658, *Conference Proceedings* ISBN 978-80-87294-27-7.
- **REBILASOVÁ, S.**, PEIKERTOVÁ, P., GRÖPLOVÁ, K., NEUWIRTHOVÁ, L. The influence of mechanical treatment of vermiculite on preparation of the composites vermiculite/TiO₂. 3rd International Conference “NANOCON 2011”, September 21th – 23th 2011, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic. Brno 2011. EU 427 – 432, *Conference Proceedings* ISBN 978-80-87294-27-7.
- PEIKERTOVÁ, P., **REBILASOVÁ, S.** GRÖPLOVÁ, K., NEUWIRTHOVÁ, L., KUKUTSCHOVÁ, J., MATĚJKA, V. Raman study of clay/TiO₂ nanocomposites. 3rd International Conference “NANOCON 2011”, September 21th – 23th 2011, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic. Brno 2011. EU 293 – 297, *Conference Proceedings* ISBN 978-80-87294-27-7.

- **REBILASOVÁ, S., MATĚJKA, V., FONIOK, K. MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., VLČEK, J.** Utilization of photoactive clay/TiO₂ and quartz/TiO₂ composites in cement pastes. 6th International Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (NanoOstrava 2019), May 13th – 16th 2019, Ostrava, Czech Republic. Ostrava 2019. EU 181-183. ISBN: 978-80-248-4290-5.

Vědecký článek v zahraničním recenzovaném časopise:

- GRÖPLOVÁ, K., **REBILASOVÁ, S., PEIKERTOVÁ, P., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., MATĚJKA, V., KUKUTSCHOVÁ, J.** Quartz/TiO₂ composite and its acute aquatic toxicity. Advanced Science, Engineering and Medicine 3, 26 -29 (2011)-renamed *Journal of Scientific Conference Proceedings*. A SPECIAL ISSUE Selected Peer-Reviewed Articles from 2nd International Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (NanoOstrava 2011). ISSN: 2164-6627.

Vědecké články ve sbornících:

- **VOJTĚŠKOVÁ, S.** Photocatalytic properties of nanocomposite kaolinite/TiO₂, „Den interních doktorandů FMMI 2009“, VŠB-TU Ostrava, 8. Prosince 2009, *Sborník konference*, ISBN 978-80-248-2129-0, s. 81-82

Příspěvek ve formě posteru:

- ZÝKOVÁ, J., KALENDROVÁ, A., MATĚJKA, V., VALAŠKOVÁ, M., **REBILASOVÁ, S.** Kaolinite-urea intercalates for PVC nanocomposite. 2nd International Conference, “NANOCON 2010”, October 12th – 14th 2010, Hotel FLORA, Olomouc, Czech Republic, *Conference proceedings* ISBN 978-80-87294-19-2.

Výzkumné zprávy:

- MATĚJKA, V., **VOJTĚŠKOVÁ, S., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., KUKUTSCHOVÁ, J., ČAPKOVÁ, P.** Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ composite, Ostrava (říjen 2009), vypracováno pro bene_fit systems GmbH & Co.KG.

Výuka:

- „Chemie“ (9360-0005/01)

- „Laboratorní cvičení z fyzikální chemie“ (730-0104/01)

Účast na projektech:

- GAČR 205/08/0869: „Jílové minerály jako hostitelské matrice pro funkční nanostruktury“.
- SGS SP 2010/46: „Stavební materiály na bázi metalurgických strusek s přísadou fotokatalyticky aktivních složek“.
- MPO FT – TA4/025 „Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové aplikace“.
- SGS SP 2011/86 „Environmentální aspekty využití fotokatalyticky aktivních nanokompozitů“.